多酸化学导论

王恩波 胡长文 许林 著

化学工业出版社

多酸化学导论

王恩波　胡长文　许　林　著

化学工业出版社
·北　京·

（京）新登字 039 号

ISBN 7-5025-2077-5

图书在版编目（CIP）数据

多酸化学导论/王恩波等著 .—北京：化学工业出版社，
1997
ISBN 7-5025-2077-5

Ⅰ.多… Ⅱ.王… Ⅲ.多酸 Ⅳ.0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 26915 号

多酸化学导论
王恩波 胡长文 许 林 著
责任编辑：梁 虹
责任校对：王安达 麻雪丽
封面设计：宫 历
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
北京市彩桥印刷厂装订
*
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 18½ 字数 460 千字
1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷
印 数：1—2000
ISBN 7-5025-2077-5/TQ·1022
定 价：48.00 元

前　言

本书是著者多年为研究生讲授“多酸化学”课程及结合长期的科研经历写成的。因此，它既有对多酸化学的基础介绍，又有对多酸化学近代发展前沿的阐述、研究心得、展望及评述。

多酸化学已有长达一个多世纪的悠久历史，但进入80年代后发展迅速。近代多酸化学的发展具有如下特征。

1. 新型多酸化合物的合成，仍然是多酸化学发展的动力。不饱和型、双系列杂多化合物，取代型杂多化合物，杂多蓝，电荷转移多酸化合物，多酸异构体，新型夹心多酸化合物，有机金属多酸化合物，穴状多酸化合物及过氧多阴离子、硫代多阴离子等。其中，取代型杂多化合物，可以大幅度的改变多酸化合物的酸碱、氧化还原和热稳定性，因而受到关注。不饱和型多酸化合物是一类具有较高反应活性的无机高分子配体，杂多蓝具有比母体杂多酸更优秀的抗碱解、抗酸解能力及稳定性，电荷转移多酸化合物可望具有较优秀的非线性光学特性、磁特性和导电性等功能特性。多酸型溶致液晶的合成受到关注。近期，一批具有新颖结构意义重大的多酸化合物相继被合成出来，极大地突破了经典多酸的范畴。利用水热合成法制得具有手性的双螺旋的$[(CH_3)_2NH_2]-K_4[V_{10}O_{10}(H_2O)_2(OH)_4(PO_4)_7]\cdot 4H_2O$，表明在生命创生期的地球上，在高温高压下，DNA结构是最稳定的核酸盐高级结构。$[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7-}$的发现，表明多酸的骨架已不仅是$MO_6$八面体单元，而是由$VO_5$棱锥形单元组成，其中V原子为混合价态。它是一类具有能使小分子Capsule化的空穴结构，意义重大。一批多酸层状、链型、多孔、高聚合度、纳米簇化合物的出现，使多酸化学进入了新时期。$Na_3(NH_4)_{12}[H_{15}Mo_{57}Fe_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]\cdot 76H_2O$等的合成成功，表明其中的Fe已不是通常意义的杂原子，而是做为桥基将（MO_{17}）亚单元聚合起来，形成链型或环型多聚钼酸阴离子。有人称为Kozik盐的夹心型多酸化合物，像$[M_4^{2+}O_{14}(H_2O)_2(X_2^{n+}W_{15}O_{49})_2]^{(36-4n)-}$以及具有新骨架结构的一批有机金属多酸化合物，例如$[(\eta^5-C_5Me_5)Rh_4V_6O_{19}]$，其中四个$(\eta^5-C_5Me_5)Rh$基团占据立方体顶角，氧化物部分具有六金属氧酸盐的骨架结构，都具有极重要意义。

2. 功能性多酸化合物的合成、开发是近十余年来促使多酸化学长足发展的新动力。特别是1988年，诺贝尔奖获得者J.M. Lehn教授提出“超分子化学”，近十年来，一批新奇结构和性能独特的超分子化合物发展迅速。由于多酸具有储存电子、质子的性能，是一类优秀的受体分子，可以与无机分子、有机分子(包括大环化合物)、离子等结合形成超分子化合物。多酸型层柱超分子化合物，电荷转移多酸超分子化合物，以及一批主、客体分子间主要以范德华力、氢键作用等多酸超分子化合物的研究方兴未艾。因此，除传统的用作催化剂外，近代在材料科学、药物化学等领域也倍受瞩目。多酸的基础研究呈现出前所未有的活跃，而应用基础研究也受到重视。我们相信，当多酸化学不仅是书院式的研究，而且与国民经济发生密切联系时，它将更具有生命力。

3. 学科的交叉、渗透为多酸化学开创了不少新的生长点。它与固体化学、材料科学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、生物化学及能源科学甚至地质化学的相互渗透、交叉，推动了诸如固体无机材料化学、金属有机化学等分支学科的发展。

4. 在多酸的研究工作中,采用先进的 NMR、ESR 等谱学、精细的电化学及四圆衍射、XAFS 等实验方法,从而对多酸的性质有了更进一步的了解。

多酸化学在我国有长足发展,与我国已故科学家、中科院院士、复旦大学顾翼东教授的开创、推动、关怀是分不开的,特别是他以老前辈的宽阔胸襟、渊博的知识、真诚的关怀,使我国的多酸研究顺利发展。东北师范大学已故导师郑汝骊教授,将其毕生精力也奉献给多酸化学,并带出一批专业队伍,促使这一领域的科研取得丰硕成果。

对无机化学界及各界前辈、老师、同事给予的一贯关怀与支持表示感谢,并希望今后继续得到他们的指导、帮助。

在本书出版之际,我们应特别感谢国家自然科学基金委员会长期给予我们科研经费资助。此外,我们还得到国家科委重大项目,国家"八五"重点攻关项目,长春应化所稀土化学与物理开放实验室,国家教委重点项目,国家教委留学基金项目,南京大学配位化学国家重点实验室,吉林大学国家教委无机合成与制备实验室,吉林省科委重大与面上项目的经费资助,谨致衷心谢意。与此同时,还要感谢校科技处、化学系、教研室各课题组给予的支持与理解。

张保建副教授撰写了本书第 4 章。我们感谢课题组的全体老师,及现在日本东京大学的刘彦勇博士、陆新红博士,以及彭军博士、刘术侠博士、刘杰博士、周云山博士、贺庆林博士、高维平博士和梁虹等四十余名硕士研究生,他们的部分工作在本书中有所反映,感谢他们所做的努力。

本书部分内容还受到美国乔治城大学 Pope 教授合作研究的启示,并感谢日本东京大学 Misono 教授,东京工业大学 Yamase 教授和名古屋大学的 Izumi 教授及关西大学的 Ishii 教授等邀请讲学和讨论。

著者虽然力图全面反映多酸化学发展的新成就,但受水平所限,不妥甚至错误之处,敬请读者批评指正。

著　者

1997 年 3 月 19 日于长春

东北师范大学化学系

内 容 简 介

本书全面系统地介绍了多酸化学的基础及最新研究进展。全书共分13章，对多酸化学的发展历史、研究范围和命名等进行了介绍。对多酸的结构化学及研究方法进行了深入地讨论。其中，重点讨论了1:12系列（A、B），2:18系列，1:11、$(1:11)_2$双系列，2:17及$(2:17)_2$双系列多酸化合物。在同多酸的结构化学中，讨论了M_6O_{19}、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐等。全面介绍了核磁、拉曼、极谱、多阴离子的电化学及XAFS研究法在多酸化学中的应用。另外，还介绍了多酸合成化学的新进展，评述了多酸化学新的研究方向，其中，对多酸超分子化合物（多酸型层柱超分子化合物，电荷转移多酸超分子化合物），杂多蓝，有机金属多酸化合物，多阴离子的异构体化学，多酸的药物化学（包括抗艾滋病毒、抗肿瘤、抗病毒等），多酸的催化化学，多阴离子的光、电、磁功能特性等都做了深入系统的讨论。本书是结合著者的研究心得和多年为研究生讲授的“多酸化学”课程讲稿写成的。

本书可供多酸化学、固体化学、材料化学、催化化学及相关学科的科研人员参考，也可作为教学参考书或研究生教材使用。

目　　录

1. 绪　论

多酸化学至今已有一百多年的历史，它是无机化学中的一个重要研究领域。早期的多酸化学认为无机含氧酸（如硫酸、磷酸、钨酸、钼酸等）经缩合可形成缩合酸。由同种含氧酸根离子缩合形成的叫同多阴离子（如 $MoO_4^{2-} \longrightarrow Mo_7O_{24}^{6-}$，$WO_4^{2-} \longrightarrow W_7O_{24}^{6-}$），其酸叫同多酸。由不同种类的含氧酸根阴离子缩合形成的叫杂多阴离子（如 $WO_4^{2-} + PO_4^{3-} \longrightarrow PW_{12}O_{40}^{3-}$），其酸叫杂多酸，$H_3PW_{12}O_{40}$就是经典的杂多酸——12-钨磷酸。多酸化学就是关于同多酸和杂多酸的化学，前者涉及同多阴离子，后者涉及杂多阴离子[1]。近代由于 X-射线结晶学硬件和软件的发展及 ESR、NMR 谱学和精细的电化学方法的应用，对多酸的性质有了进一步的认识，金属-氧簇(Metal-Oxygen Clusters)，多金属氧酸盐化学(Polyoxometalates Chemistry)被更多的人们研究和采用[2]。

近年多酸化学发展迅速，除了在理论方面有重要进展外，在应用方面也取得了突破性成果，在催化领域仅日本至今采用多酸催化剂实现工业化的项目已达 8 个，一些装置有些是万吨级以上，如异丁烯水合制叔丁醇采用的催化剂是 12-钼磷酸，"成为世界瞩目的先进工艺"[3]。多酸的药物化学国际上有多个集体在工作，被认为有可能在抗艾滋病、抗肿瘤、抗病毒方面取得重要成果[4~6]。由于多酸的结构优异，可望在功能材料方面诸如高质子导体[7]、非线性光学材料[8]、磁性材料等方面有所作为[9,10]。

国际上被认为有五个多酸研究中心，它们是美国、中国、前苏联(俄罗斯)、法国和日本。

我国多酸化学的研究有很长的历史，20 年代生物化学家吴宪合成 2:18 系列杂多化合物的方法，至今仍被各国引用。复旦大学顾翼东教授，南京大学戴安邦教授，东北师范大学郑汝骊教授等都对多酸化学的发展做出过贡献。

1.1　多酸化学研究简史

1826 年 J. Berzerius[11]成功合成第一个杂多酸——12-钼磷酸铵$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$，距今已有 170 多年的历史了。但当时只是将钼酸铵加到磷酸中出现黄色沉淀，还谈不到组成的问题，有人称之为多酸研究的史前时代。12-钼磷酸铵$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 是人们今天对当时生成的黄色产物组成的确定。

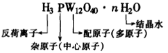
1864 年 C. Marignac 真正开拓了多酸研究的新时代，合成了钨硅酸。他用化学分析方法对钨硅酸的组成进行了确定，得到 $SiO_2 : WO_3 = 1:12$，这就是今天的 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$（12-钨硅酸），当然也包括其各种盐。在此之后，1872 年，C. Scheibler 合成了 12-钨磷酸，但其组成直到 1909 ~ 1910 年才由 W. Gibbs 和 M. Sprenger 确定。1880 年 D. Klein 与 F. Mauro 制得 12-钨硼酸，其正确组成是在 1909 年由 H. Copaux 分析确定的[12]。Copaux 在多酸研究史上是有贡献的，除发展了 Marignac 的工作外，还建立了多酸的多种合成方法，报道了异构体的存在。

Miolati-Rosenheim 学说，使多酸化学的研究进入到第二个历史阶段。1908 年意大利 Torino 工业大学的 A. Miolati[13]从对多酸的电导滴定出发，得到电导滴定曲线拐点的位置，从而确定钼磷杂多酸含有 7 个质子，给出分子式为 $H_7P(Mo_2O_7)_6$。而 Rosenheim[14]是从合成经验出发，他采用乙醚萃取法合成钼磷杂多酸。得到黄色的钼磷杂多酸后，再向其中加入胍盐

$(CN_3H_5)_2H_2CO_3$，从而制得固体钼磷酸的胍盐。参照 Miolati 的写法也认为化学式为：$H_7[P(Mo_2O_7)_6]$。这就是所谓的 Miolati-Rosenheim 式。它在多酸发展史上具有重要的一页。Rosenheim 是一位有名望的多酸化学家；长期从事多酸的研究。同多、杂多的名称就是由他提出来的。他生于纽约，后移民德国，担任柏林工业大学教授。Miolati-Rosenheim 学说的基本点是：认为不论是含钼还是含钨系列的多酸，都可形成 $M_2O_7^{2-}$ 离子，而杂原子 P、Si 等通常是六配位的。例如，钼磷酸可以有 6 个 $Mo_2O_7^{2-}$ 与 P 配位，从而形成 $H_7P(Mo_2O_7)_6$，这一式子直到 1950 年前广为采用。当然今天看来是不正确的。在 Miolati-Rosenheim 式之前，多酸的化学式被认为是复合氧化物组成。例如，钨硅酸钾被写成 $K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$。

Pauling 的多酸"花篮"式结构设想，使多酸化学发展又进入了一个新时期。1929 年 Pauling[15]提出了 12 系列多酸结构的三维模式。按他的模式钨硅酸和钨磷酸可写成：$H_4[SiO_4W_{12}O_{18}(OH)_{36}]$和 $H_3[PO_4W_{12}O_{18}(OH)_{36}]$。他认为多酸的中心是硅氧或磷氧四面体 SiO_4、PO_4，12 个 WO_6 八面体通过共用角上的氧结合起来，像笼子那样把 SiO_4 或 PO_4 关在其中，笼型的 $W_{12}O_{18}(OH)_{36}$呈电中性。Pauling 的多酸"花篮"式结构设想表现了一代结晶学大师的聪明才智，但他没有指出 12 个八面体，每三个八面体成为三金属簇，3 个 MO_6 共用 3 个棱和 1 个顶点的结构。

多酸的 Keggin 结构，在多酸历史上具有划时代的意义。1934 年英国曼彻斯特的 Bragg 研究小组的年轻物理学者 J.F.Keggin[16]，将约含 30 个水的 12-钨磷酸经 P_2O_5 脱水得 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$，做 X-射线粉末衍射实验，得到 32 条尖锐的衍射线，同计算值进行比较，提出了著名的 Keggin 结构模型。40 年后，即 1974 年再次测定，确证 Keggin 结构是正确的。它呈 Td 对称性，中心原子（即杂原子）呈四面体配位，例如 PO_4，配原子（也称多原子）呈八面体，三个八面体为一组，共用边而形成四组 M_3O_{10}，有一个氧为八面体共用，共 12 个八面体，将四面体包围起来。这里顺便说一下多酸的一些基本知识，例如 12-钨磷酸：



1953 年，Dawson[17]测定了 $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ 的结构，这是 2:18 系列杂多化合物。X-射线测定指出，为三斜晶系，$a = 1.286$nm，$b = 1.483$nm，$c = 2.234$nm，$\alpha = 94°24'$，$\beta = 116°52'$，$\gamma = 115°36'$。后人为纪念他称 2:18 系列杂多化合物为 Dawson 结构杂多化合物。1974 年最终确定了 1:6 系列杂多化合物，它是在 1937 年首先由 J.A.Anderson[17]推测的，I(Ⅶ):Mo = 1:6，称为 Anderson 结构，如$[IMo_6O_{24}]^{6-}$。1948 年 Evans 报道的$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$被称为第一个真正的 Anderson 结构化合物。此外，还有 Waugh[19]结构和 Silverton[20]结构，它们与 Keggin、Dawson、Anderson 结构，如果加上同多酸的 Lindqvist 结构一起被称为多酸的六种基本结构。

多酸的研究，在 50 年代前（1940 ~ 1950）由于第二次世界大战，几乎处于停滞状态。1950 年瑞典乌普沙拉大学的 Invar Lindqvist（曾任诺贝尔奖委员会委员长）[21]报道了 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$和$(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 5H_2O$ 的结构解析。$Mo_7O_{24}^{6-}$ 和 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 是由 MoO_6 八面体通过共用棱和角顶形成的。历史上不少人认为仲钼酸是 $HMo_6O_{24}^{5-}$，这是不对的。实际上 1860 年就有人提出过七聚体的模型，但由于七这个数字当时的科学家认为不好，而固执于六聚体的式子。1937 年 J.H.Sturdivant 用 X-射线衍射就已经确定为 $Mo_7O_{24}^{6-}$。Lindqvist 的工作使多酸的研究重新开始。50 年代后美国的 Baker、法国的 Souchay，德国的 Jahr，前苏联的 Spitsyn，罗马尼亚的 Ripan 和瑞典的 Sillén 都有工作。这里应该强调的是，在多酸研究的历史上，多酸溶液化学

的研究是不应忘记的,Lindqvist 为此做出过贡献。1956 年,F.J.C.Rossotti 和 H.S.Rossotti 研究同多钒酸时指出[22]:

$$10VO_2^+ + 8H_2O = H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+$$

这在当时的化学家认为一步生成大的 10 – 钒酸根离子是不可思议的。之后,Rossotti 到了牛津大学与 G. Lagerstom 及 N.Ingri 又研究了多硼酸和多锗酸,Sasaki 从 1956 年开始研究多钼酸、多铬酸及多钨酸。1962 年由 Sillén 开发,成功地采用计算机,用最小二乘法解析多核配合物的程序。德国的 K.H.Tytko[23]等人对电位滴定数据,在大型电子计算机上花费 3 年时间,1983 年发表了解析结果,但在所假定的 20 余种多酸中,具有现实意义的不多。

P.Souchay 和 J.Byé 是法国巴黎大学和斯特拉斯堡(Strasboarg)大学的教授,是多酸溶液化学研究的奠基人。Souchay 作为极谱与多钨酸的研究者,Byé 作为多钼酸的研究者,二次大战后发表了不少多酸溶液化学的论文。Souchay 的两部专著:"Polyanions et Polycations"(1963)和"Ions mineraux Condensés"(1969)是有影响的。

与法国 Souchay 齐名的还有前苏联的 V.I.Spitsyn 和美国的 L.C.W.Baker,称为多酸研究的三大学派。但由于 60 年代前,多酸的研究停顿在书院式的研究,而未能在国民经济各领域找到重大应用,发展缓慢。

Souchay 的主要继承者,G.Hervé 和 A.Tézé,Spitsyn 的主要继承者 Kazanskii,Baker 的小组从 60 年代开始由 M.T.Pope 加盟(后成立独立的研究组),为多酸的研究注入活力。更为重要的是 70 年代,杂多化合物作为一类新型高效催化剂应用于工业。1972 年日本率先以 12-钨硅酸为催化剂进行丙烯水合工业化并获成功,1984 年以 12-钼磷酸为催化剂异丁烯水合制叔丁醇,1986 年以 12-钨磷酸为催化剂,THF 制聚氧基四次甲基乙二醇,1982 年以 12-钼磷酸为催化剂,甲基丙烯醛气相氧化制甲基丙烯酸等共 8 个项目工业化成功。杂多酸作催化剂的优点是活性高,选择性优秀,腐蚀轻微,反应条件温和。从此多酸的研究受到各国学者的重视,研究工作十分活跃,使多酸化学的研究进入一个新的历史时期。近代多酸化学的研究,已由法、(前)苏、美三大学派发展成五大研究中心,即美国、中国、法国、日本和俄罗斯。

关于多酸的晶体结构,由于多酸中的金属原子数目很多,再加上四圆 X-射线衍射仪不像现在这样普及,至 1971 年,经 H.F.Evans, Jr. 统计,对晶体进行解析的多酸仅为 14 种(单晶为 12 种)。80 年代至今,随着四圆 X-射线衍射仪的普及,迄今已确定了百余种多酸结构。

在德国,继 Jahr 之后,J.Fuchs[24]主要从事同多酸的结构解析。

在法国,Jeannin[25]长期从事多酸的 X-射线结构解析。

在英国,N.Ingri[26]从事磷酸与钼酸的溶液平衡研究,同时对所形成的杂多酸钠盐进行结构研究。

在日本,东京大学的 Sasaki[27]从 70 年代开始就进行杂多酸的滴定及晶体结构研究。

在中国,中科院长春应用化学研究所、复旦大学等用四圆 X-射线衍射仪,成功地解析了多个稀土杂多酸、杂多蓝单晶[28-32]。

古老的多酸化学,经历百余年的变化、进展,现已进入一个崭新的时代。多酸的合成已进入分子剪裁和组装;从对稳定氧化态物种的合成、研究,进入亚稳态和变价化合物及超分子化合物的研究;除催化研究外现已跻身于材料科学,特别是光、电、磁功能材料及药物化学进行抗艾滋病、抗肿瘤、抗病毒研究。纳米结构和高聚合度多阴离子、夹心式多阴离子、链式有机金属多酸盐,具有两个顺式端氧的多酸化合物及具有空半球结构的多阴离子的研究

方兴未艾。用“分子器件”一词概括其众多功能特性也许是不为过的，总之，多酸化学正进入一个新的历程。

1.2 多酸的分类、命名及化学式

1.2.1 多酸的分类

同多酸和杂多酸是多酸化学的两大组成部分。通常按有无杂原子对其分类,有杂原子的叫杂多酸,无杂原子的称为同多酸。在杂多酸中配原子最多的元素是 Mo、W、V、Nb、Ta。目前已知有近 70 种元素的原子可作为杂多酸中的杂原子,包括全部的第一系列过渡元素,几乎全部的第二、三系列过渡元素,再加上 B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、Se、Te、I 等。而每种杂原子又往往可以不同价态存在于杂多阴离子中,所以种类是繁多的。在这众多的杂多化合物中,有两大特点可以作为分类的基础:一是杂原子与配原子的比值大多为定值;二是杂多阴离子中的杂原子的结构类型,大多呈四面体型、八面体型和二十面体型三大类。

1. 杂原子具有四面体配位的杂多阴离子

这是一类最容易生成，而又被广泛深入研究过的杂多化合物。杂原子与配原子的计量比为 1:12。

人们熟知的 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$，$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$，$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 就是这一类的典型代表。如果反荷离子是 H^+ 则为杂多酸，如 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$ 即 12-钨磷酸。如果反荷离子是 K^+、Na^+、NH_4^+ 等则成为杂多酸盐，如 $Na_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$。即 12-钨磷酸三钠。这一类的阴离子结构如图 1-1（a、b、c）所示，它是一个四面体配位的杂原子，被 12 个八面体配位的 Mo 或 W 的原子围绕组成。

值得注意的是,这种结构类型和偏钨酸的结构类型是相似的。偏钨酸的分子式是 $H_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$,而四面体配位的杂多酸分子式是 $H_x[MM'_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$（M = P, Si…… M' = Mo, W……),二者结构类型一致。那么是否可直接由偏钨酸盐加杂原子转变为杂多化合物呢? 直到 70 年代末,一些有影响的专家仍认为,杂多钨酸盐不能直接由偏钨酸盐溶液生成。郑汝骊教授等[33]用电解法成功地实现了由偏钨酸溶液加杂原子直接制备 1:12 系列的杂多酸,从而在理论和实践上找到了制备多酸的统一方法,实现了同多酸和杂多酸的相互转化。

1:12 系列杂多酸及盐大多易溶于水，但铯盐、铵盐、钾盐溶解度较小。该类杂多酸及其盐在 pH 改变的情况下，可发生降解作用。

2. 杂原子具有四面体配位的 2:18 系列杂多阴离子

如果将 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$，$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 等的溶液经长时间放置（1～2 周），则可形成相应的 2:18 系列的杂多阴离子，如 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 等。如果把 1:12 的盐溶液煮沸或加入 H_3PO_4，则可加速生成：

$$3(PW_{12}O_{40})^{3-} + PO_4^{3-} \longrightarrow 2(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$$

如果使用相同的原料，例如都是 WO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-}，采用盐酸酸化，什么条件下生成 1:12 的 $PW_{12}O_{40}^{3-}$？什么条件生成 2:18 的 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 呢？关键有两点：一是酸化的 pH，二是温度。回流煮沸和 pH 偏高是 1:12 系列生成 2:18 系列 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 的关键。其结构图见图 1-2。它是由两个等同的垂直于三重旋转轴的对称平面所联接的半单元构成。每个半单元是一个中心 XO_4 四面体（X = P, As 等），其周围围绕 9 个 MO_6 八面体（M = W, Mo 等），它们以边共用连接在一起，这些半单元，也互相共有着边和以中心 XO_4 四面体连接。

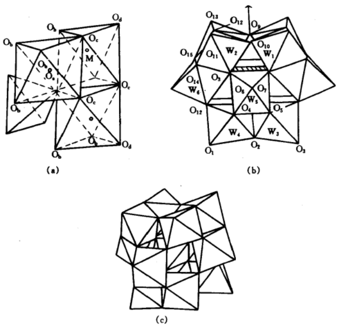


图 1-1 杂原子四面体配位的 1:12 系列杂多阴离子

(a) 一个三金属簇分解图； (b) 和 (c) 不同角度的多面体完整图

$H_6[P_2Mo_{18}O_{62}]\cdot 33H_2O$ 是橙色的，$H_6[As_2Mo_{18}O_{62}]\cdot 25H_2O$ 是橙红色的，它们都极易溶于水，其大部分金属盐也是易溶的。

3. 杂原子具有八面体配位的杂多阴离子

(1)八面体配位的 1:6 系列杂多阴离子

钼（Ⅵ）和碲（Ⅵ）或一些 3 价的金属的混合物，酸化时分别形成 1:6 的杂多阴离子，如$[Te^{VI}Mo_6O_{24}]^{6-}$，$[M^{III}Mo_6O_{24}]^{9-}$（M = Al, Ga, Cr, Fe, Co, Rh）。其结构如图 1-3。

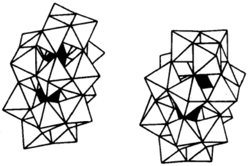


图 1-2 杂原子四面体配位的 2:18 系列杂多阴离子

它是由位于一个平面上的 7 个八面体构成的。6 个 MoO_6 八面体围绕着中心 TeO_6 八面体形成一个环，每个 MoO_6 同相邻的两个 MoO_6 八面体都共用一个边。

6-杂多钼酸盐是白色或浅黄色的，6-杂多钨酸盐是白色的。制得的钠盐、钡盐都溶于水。

(2) 八面体配位的 1:9 系列杂多阴离子

这类化合物，杂原子主要是 Mn^{IV} 和 Ni^{IV}，形成$[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$的杂多阴离子（参见图 1-

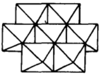


图 1-3　杂原子八面体配位的 1:6 系列杂多阴离子

4)。八面体配位的 Mn 原子,部分地为边共有的 MoO_6 八面体所围绕。

4.　二十面体配位的 1:12 系列杂多阴离子

这类杂多化合物的杂原子,主要是 Ce(Ⅳ), Zr(Ⅳ)和 Th(Ⅳ)。形成$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$的杂多阴离子$[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$,其结构如图 1-5。

它由 12 个 MoO_6 八面体连接而成，杂原子 Ce 处于配位数为 12 的二十面体配位中。这个阴离子的特点是含有 42 个氧原子，这和四面体配位的 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$是不同的，属于中心原子是 12 配位的 1:12 B 系列。它们的游离酸和盐，大多是易溶的。存在一系列酸式盐，其化学式为 M_6H_2 $[CeMo_{12}O_{42}]\cdot nH_2O$。

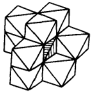


图 1-4　杂原子八面体配位的 1:9 系列杂多阴离子

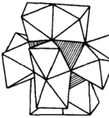


图 1-5　杂原子二十面体配位的 1:12 系列杂多阴离子

此外，可按杂原子与配原子的比进行分类。下面列举出常见的含 Mo 系列（见表 1-1）和含 W 系列（见表 1-2）杂多化合物。

表 1-1　含 Mo 系列杂多化合物

杂质子/配原子	杂　原　子①	结　构　式	结　构
1:12	A 系列：P, As, Si, Ge 等	$[XMo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	已确定
	B 系列：Ce, Th 等	$[XMo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$	已确定
1:11	P, As, Ge 等	$[XMo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$	已确定
1:9	Mn、Ni	$[XMo_9O_{32}]^{(10-n)-}$	已确定
1:6	A 系列：Te, I	$[XMo_6O_{24}]^{(12-n)-}$	已确定
	B 系列：Co, Ga, Fe 等	$[XMo_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$	已确定
2:18	As 等	$[X_2Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$	已确定

① 杂原子的电荷数略去。

表 1-2　含 W 系列杂多化合物

杂质子/配原子	杂　原　子	结　构　式	结　构
1:12	P, As, Si, Ti, Fe 等	$[XW_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	已确定
1:9	Be	$[XW_9O_{36}]^{(10-n)-}$	已确定
1:6	A 系列：Te, I	$[XW_6O_{24}]^{(12-n)-}$	已确定
	B 系列：Ni, Ga	$[XW_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$	已确定
2:18	P, As	$[X_2Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$	已确定

1.2.2　多酸的命名

正像 Pope 在《同多和杂多金属氧酸盐》一书中指出的那样[2]，这些化合物的分类、命

名及表达式是令人头疼的问题。关于命名通常采用将多酸看成是一类配合物。这样下列一些化合物可命名为：

$2H_2CrO_4 \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7 + H_2O$	一缩二铬酸
$7H_2MoO_4 \rightleftharpoons H_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$	四缩七钼酸
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	四水合(四缩)七钼酸六铵
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	12-钼磷酸
$K_3[PMo_{12}O_{62}] \cdot 5H_2O$	五水合 12-钼磷酸三钾
$Na_6[P_2W_{18}O_{62}]$	18-钨二磷酸六钠
$K_6Mn(\text{IV})Mo_9O_{32}$	9-钼锰酸六钾
β-$[SiW_9V_3O_{40}]^{7-}$	β-9-钨三钒硅酸盐

很显然，这种命名法很难提供明确的结构信息，也难以提供混配多阴离子的异构体，不是很理想的。但由于简捷，仍被大多数人采用。为了克服上述不足，Jeannin 和 Fournier（JF）提出了一个多阴离子的系统命名法，详细情况请见王恩波等翻译的 Pope M.T. 的《同多和杂多金属氧酸盐》一书的附录部分[2]。这种命名法不适宜于通常场合，命名冗长而繁杂，但在讨论异构体时，JF 系统则是必要的。

1.2.3 关于多酸的表达式

（1）经验式或氧化物式

早期大多采用这类表达式，例如 $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 20H_2O$，这是指含 20 个结晶水的 18-钼二磷酸六钠（即 2:18 钼磷杂多酸钠盐），其特点：

①能表示出原子比和氧化态；

②虽不能给出结构信息，但当缺乏结构信息时可暂用此式表达。

（2）Miolati – Rosenheim 式

50 年代前大多采用此类表达式，如 12-钼磷酸三钠（含 8 个结晶水），用 Miolati-Rosenheim 式可表达为：Na_3H_4 $[P(Mo_2O_7)_6]$ $\cdot 8H_2O$。这里应指出的是：

①不存在 Mo_2O_7 离子；

②12-钼磷酸三钠，反荷离子电荷应是 3，而这里变成 7，这是错误的；

③12-钼磷酸三钠是 40 个氧，而这里却是 42，与事实不符。遗憾的是迄今我国某化工厂生产的 12-钼磷酸和 12-钨磷酸等仍采用 M-R 表达式。

（3）近代式的写法

目前采用的近代式写法，例如 12-钼磷酸，写成 H_3 $[PMo_{12}O_{40}]$（注意：有没有括号都可以），12-钨硅酸写成 H_4 $[SiW_{12}O_{40}]$ 等等。但有时为了表示出中心原子是处在四面体或八面体中，有人将 H_4 $[GeMo_{12}O_{40}]$ 写成 H_4 $[GeO_4 \cdot Mo_{12}O_{36}]$ 或 H_4 $[Ge(Mo_3O_{10})_4]$。后者表示有四组 M_3O_{10}基团绕 Ge，而每个 Mo_3O_{10}是由 3 个 MoO_6 八面体构成。

1.3 杂多化合物的制备

1.3.1 水溶液中杂多酸的几种主要制备方法[34]

（1）简单含氧酸阴离子溶液的酸化

$$HPO_4^{2-} + MoO_4^{2-} \xrightarrow{H^+,\ 25℃} [PMo_{12}O_{40}]^{3-}$$

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[100℃]{过量 H_3AsO_4} [As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$$

前者 1:12 系列杂多酸生成温度较低，而 2:18 系列杂多酸则必需回流煮沸，当然 pH 也不一样。

(2) 在初步酸化后引入杂原子

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[2)\ Co^{2+},\ 100℃]{1)\ H^+ \longrightarrow pH=6} [Co_2W_{11}O_{40}H_2]^{3-}$$

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[2)\ Mn^{2+},\ S_2O_8^{2-},\ 90℃]{1)\ H^+ \longrightarrow pH=4.5} [MnMo_9O_{32}]^{6-}$$

(3) 加入试剂的顺序不同，产物不同

$$SiO_3^{2-},\ WO_4^{2-},然后\ H^+ \longrightarrow \alpha\text{-}[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$$

$$WO_4^{2-},\ H^+,\ 然后\ SiO_3^{2-},\ H^+ \longrightarrow \beta\text{-}[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$$

12-钨硅酸的 α、β 两种异构体，就是采用这类方法制备的。这里酸化顺序不同。前者是 SiO_3^{2-}、WO_4^{2-} 二者混合一起再酸化，后者是先酸化 WO_4^{2-}，之后再酸化 SiO_3^{2-}，二者混合后，在一定的温度下生成 β 体。

提到酸化，一般加入的为盐酸、硫酸、无机酸。在多酸的化学研究中，酸化十分重要，有些化合物对 pH 十分敏感，往往 pH 差 0.01 产物则迥然不同。为了造成不引入其他阴离子及均匀平稳地酸化条件，一般采用电解酸化法进行。此外，反应速度的快慢相差很大，也是令人不易琢磨的问题。据报道，有所谓快速反应可快到 10^{-2}甚至 10^{-8}s，而有的平衡却需要几小时，几周，几月甚至数年才能达到。大量相互矛盾的文献反复出现，有的迄今还存在认识上的分歧。从事多酸化学研究的工作者，对此一定要有清醒的认识，否则容易得到错误的实验结论。

(4) 降解法

$$\alpha\text{-}[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} \xrightarrow{OH^-} \alpha_2\text{-}[P_2W_{17}O_{61}]^{10-} \xrightarrow{OH^-} \alpha_1\text{-}[P_2W_{16}O_{59}]^{12-}$$

这是制备缺位型（或不饱和型）杂多阴离子的一类主要方法。即在一定的反应温度下，加入一定量的碱，一般采用 $NaHCO_3$。

应当指出的是，上述制得的杂多阴离子都存在于水溶液中，使它们从溶液中析出的主要方法是：

①加入适当的反荷离子，一般为 K^+，NH_4^+，Cs^+，生成的化合物溶解度小，可从溶液中析出；

②加入胍盐；

③加入烷基胺盐；

④对某些特殊的杂多化合物加浓 H_2SO_4 析出沉淀；

$$H_6[CeMo_{12}O_{42}]_{aq} + 65\%\ H_2SO_4 \longrightarrow 析出固体$$

这被认为是 $H_6[CeMo_{12}O_{42}]$ 在浓 H_2SO_4 中溶解度降低所致。

上面①→③析出的都是盐。

关于游离酸的析出，最常用的是乙醚萃取法。就是说在生成物的水溶液中，加入的不是反荷离子（诸如 Cs^+，K^+等），而是乙醚。将过量的乙醚与强酸酸化（在生成物的水溶液中加入盐酸等）的杂多阴离子一起振荡，杂多阴离子可与乙醚生成一种油状物质——醚合物。将醚合物分出，除去乙醚即得杂多酸。值得注意的是，人们为了克服乙醚萃取法的不足，即有些多阴离子不能生成醚合物，近年来采用高分子量的脂肪胺类（如三辛胺）做萃取剂，萃取杂多酸的研究已获得成功[35]。

离子交换法，也是使游离酸析出的重要方法。特别适用于那些不能很好被乙醚萃取的杂多酸，可先制得其盐，例如，12-钼铈酸不能很好的被乙醚萃取，可先制得$(NH_4)_8[CeMo_{12}O_{42}]$,之后令其通过氢型阳离子交换树脂，即可得酸。70年代以来用这种方法合成了一批杂多酸。

综上所述，从水溶液中析出游离酸有如下方式：

$$\underbrace{[XM_{12}O_{40}]^{(8-n)-},\ [X_2M_{18}O_{62}]^{(8-2n)-}}_{\text{适合于乙醚萃取法}},\underbrace{[XM_6O_{24}]^{(12-n)-},\ [XM_6O_{24}H_6]^{(6-n)},\ [XM_{12}O_{42}]^{(12-n)-}}_{\text{适合用离子交换法(非乙醚萃取法)}}$$

1.3.2 在非水溶液中合成

该领域的研究工作，正被越来越多的人采用。事实上从1963年开始，Jahr和Fuchs[36]就进行了从有机溶剂中制备多酸的研究。例如：

$$WO(OET)_4, NR_4OH, H_2O \longrightarrow (NR_4)_2[W_6O_{19}]$$

$$VO(OBu^t)_3, Bu_4^nNOH, EtOH \longrightarrow (Bu_4N)_3H_3[V_{10}O_{28}]$$

在有机碱存在下水解金属酯类化合物，分别制得了$(NR_4)_2[W_6O_{19}]$和$(Bu_4N)_3H_3[V_{10}O_{28}]$。

此外，高温高压法，水热合成法等也是制备某些多酸的优秀方法[37]。

1.4 同多化合物的制备

1.4.1 酸化聚合法[38]

不少同多阴离子都是采用酸化简单的含氧阴离子制得的[39]：

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

$$8MoO_4^{2-} + 12H^+ \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-} + 6H_2O$$

酸化条件不同，可产生不同的含钼同多酸根离子。酸化的总方程式可表示为：

$$pH^+ + qMoO_3 \rightleftharpoons [H_{p-2}Mo_qO_{4q-r}]^{(2q-p)-} + rH_2O$$

根据电位滴定测定，有人认为酸化钼酸盐时可能产生下列一些物种：

$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	$K = 10^{3.9}$
$HMoO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$	$K = 10^{3.6}$
$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$	$K = 10^{57.74}$
$Mo_7O_{24}^{6-} + H^+ \rightleftharpoons HMo_7O_{24}^{4-}$	$K = 10^{4.4}$
$HMo_7O_{24}^{5-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Mo_7O_{24}^{4-}$	$K = 10^{3.5}$
$H_2Mo_7O_{24}^{4-} + H^+ \rightleftharpoons H_3Mo_7O_{24}^{3-}$	$K = 10^{2.5}$

MoO_4^{2-}和多钼酸盐的平衡建立很快，在近中性的pH范围内，七聚体是主要物种。值得注意的是，用电位滴定法，八钼酸根离子却未能予以证实。所以有人认为这种离子只在加热时形成。不过有迹象表明，有可能存在聚合度高于8的同多钼酸根离子。

在全部同多阴离子中，对同多钨酸盐的研究是最为系统和最为广泛的，但也是了解最少的。其困难至少有三个方面[1]：

①到目前为止，许多同多钨酸根离子还未能得到晶体完好的盐类，其结构不少是推理的；

②某些同多钨酸盐的形成是极缓慢的，在室温下，平衡的建立有时要几个星期甚至更长时间，这也是多酸化学的一个特点；

③由于某些离子存在的pH范围很窄，研究时用了缓冲溶液，这种溶液的阴离子常优先

和四面体配位的正钨酸盐反应，使反应复杂化，而在相应的钼酸盐反应中并不明显的发生。下面给出的是一个高度简化的钨酸根离子的酸化反应示意图（见图 1-6)。

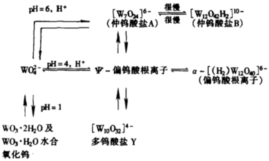


图 1-6 钨酸盐水溶液聚合图

应当指出的是，长期以来人们都认为，在 $H^+/WO_4^{2-}=1.1\sim1.2$ 时，可迅速发生下述反应：

$$7H^+ + 6WO_4^{2-} \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + 3H_2O$$

生成的是六聚物，称之为仲钨酸盐 A。现已证明，仲钨酸盐 A 是七聚物 $[W_7O_{24}]^{6-}$。

1.4.2 非水溶液合成[36,40~46]

在有机碱中溶解金属氧化物，例如，

$$V_2O_5 + Bu_4NOH \longrightarrow (Bu_4N)_3HV_4O_{12}$$

Fuches 和 Jahr 制得了 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 的四丁基胺盐。他们在由酸化的钼酸盐溶液得到沉淀的混合物后用丙酮重结晶：

$$MoO_4^{2-} + H^+ \xrightarrow[Bu_4N^+]{pH1.5} \text{不溶的 } Bu_4N^+ \text{ 盐的混合物} \xrightarrow{\text{在丙酮中重结晶}} (Bu_4N)_2[Mo_6O_{19}]$$

在有机碱存在下水解金属酯类化合物：

$$WO(OEt)_4;\ NR_5OH,\ H_2O \longrightarrow (NR_4)_2[W_6O_{19}]$$

用酸或碱直接处理非水溶液中的含氧阴离子，例如：

$$Na_2WO_4(\text{甲醇}) \xrightarrow{HCl/MeOH} [W_6O_{19}]^{2-}$$

$$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O\ (dmf) \xrightarrow{Ac_2O,\ HCl} [Mo_6O_{19}]^{2-}$$

$$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O(\text{丙酮}),[t\text{-}BuNH_3]_2MoO_4(\text{甲醇}) \xrightarrow{HOAc} [Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]^{4-}$$

$$[W_{10}O_{32}]^{4-},[V_2O_7]^{4-} \xrightarrow[MeCN]{\text{回流}} [VW_5O_{19}]^{3-}$$

1.4.3 倒滴加法[47~51]

倒滴加法是将 Na_2WO_4 滴入 $1mol\cdot L^{-1}\ HNO_3$ 中，至 pH 近于 1 时可制得粉状白钨酸。白钨

酸具有较好的反应活性，可作为制备偏钨酸、杂多钨酸，包括有机砷多钨酸盐的原始原料。倒滴加法意义重大，它是由复旦大学顾翼东教授等创立的，具体制备过程如下。

将 300 mL 钨酸钠溶液（含 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 50g)滴加到 450 mL 1mol·L^{-1} HNO_3 溶液中，有微黄色沉淀产生。滴加结束后，放置半小时，过滤，沉淀依次用 1000 mL 0.05mol·L^{-1} HNO_3、200 mL 95%乙醇和 100 mL 乙醚洗涤。100℃下烘干 4h，得白色或微黄色的粉状白钨酸（WPTA）（$WO_3 \cdot 1.2H_2O$，含钠量小于 0.002% 37.5g，以 WO_3 计，产率为 97%。）

关于 WPTA 的“本质”，从 1985 年起对其进行了研究。首先注意到，WPTA 沉淀后的母液有时呈现微黄色，在 320 nm 附近有吸收峰，这与 Pope 指出的，十钨酸离子的特征峰相近。其次，WPTA 与碱金属盐的水溶液搅拌时，有离子交换性能——溶液呈酸性，该交换液在 275 nm 附近有不稳定的吸收峰，并可逐渐转变为 320 nm 吸收峰。此外，WPTA 能在 DMSO、DMF 中溶解，从而得到较纯的十钨酸盐和六钨酸盐。因而，大量的实验表明，活性粉状白钨酸的构成是十钨酸及六钨酸的交织物。经过一系列深入的工作后指出，钨酸根离子的酸化可总结在示意图 1-7 中：

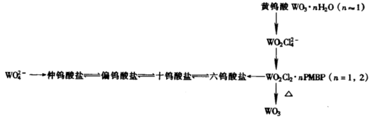


图 1-7　钨酸根离子平衡变化示意图

这是继 Kepert、Pope 等之后，由我国学者顾翼东教授提出的又一个钨酸根离子平衡变化示意图。不仅如此，他还提出了黄钨酸，白钨酸，偏钨酸的相互关系图(见图 1-8)。

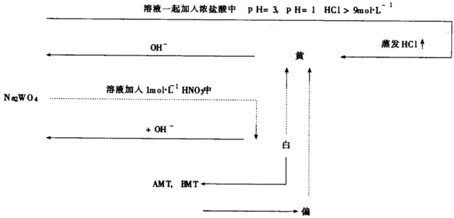


图 1-8　三种钨酸关系图

黄—黄钨酸；白—白钨酸；偏—偏钨酸

参 考 文 献

[1] 郑汝骊,王恩波．化学通报．1984, **9**:12

[2] Pope M T. 杂多和同多金属氧酸盐．王恩波等译．长春:吉林大学出版社,1991.

[3] a) 王恩波,赵世良,郑汝骊．石油化工．1985,**14**(10):615
　　b) 王恩波,梁虹．应用化学．1992,**9**(1):56

[4] 刘术侠,王恩波．化学学报．1996,**54**:673

[5] 刘术侠,王恩波,曾毅等．高等学校化学学报．1996,**17**(18):1188

[6] 刘术侠,王恩波．应用化学．1996,**13**(2):104

[7] 余新武,刘术侠,王恩波．化学学报．1996,**54**:864

[8] 王恩波,周云山．东北师大学报(自然科学版). 1996,**3**:40

[9] 王力,刘宗瑞,周云山,王恩波．高等学校化学学报．1997,**18**(6):846

[10] Wang E B,Zhou Yunsan. Trans. Met. Chem. 1996,**21**:447

[11] a) Berzelius J. Pogg. Ann. 1826, **6**:369　b) 佐佐木行美．化学总说．1993, **20**:3

[12] Copaux H. Ann. Chim. Phys. 1909, **17**:256

[13] Miolati A. J. Prakt. Chem. 1908, **77**:439

[14] Rosenheim A, Bilecki R. Ber. 1913, **4**:543

[15] Pauling L. J. Am. Chem. Soc. 1929, **5**:2868

[16] Keggin J F. Proc. R. Soc. 1934, **144A**:75

[17] Dawson B. Acta Crystallogr. 1953, **6**:113

[18] Anderson J S. Nature. 1937, **140**:850

[19] Wangh J C T, Schoemaker D P. Acta Crystallogr. 1954, **7**:438

[20] Tsay Y H, Silverton J V. Z. Krist. 1973, **137**:256

[21] Lindqvist I. Ark. Kemi. 1950, **2**:325

[22] Rossotti F J C, Rossotti H X. Acta Chem. Scand. 1956,**10**:985

[23] Tytko K H. Z. Anorg, Allg. Chem. 1983, **503**:43

[24] Fuchs J, Freiwald W, Hartl H. Acta. Cryst. 1978, **B34**:1764

[25] Jeannin Y, Hervé G. Private Communication. 1980.

[26] Ingri N, Lungren G. Acta Chem. Scand. 1963, **17**:617

[27] Sasaki Y, Sillén L G. Arkiv Kemi. 1968, **29**:253

[28] 单永奎,刘宗绪,金钟声,刘永盛,王恩波．中国科学．1990,**8**:793

[29] 王恩波,张澜萃等．中国科学．1992,**6**:594

[30] a) 王恩波,许林,沈恩洪,王作屏．化学学报．1992,**5**(9):849
　　b) 王恩波,许林,黄如丹,胡长文等．中国科学．1991,**11**:1121

[31] 王恩波,张澜萃,王作屏．高等学校化学学报．1992,**13**(8):1071

[32] Wang Z P, Gao S, Wang E B. Polyhedron. 1996, **15**(8):1385

[33] 郑汝骊,周延修,王恩波等．东北师大学报(自然科学版). 1987,**1**:49

[34] Weakley T J R. Struct. Bonding (Berlin). 1974, **18**:131

[35] 王恩波,高桂芬,周延修．东北师大学报(自然科学版). 1986,**101**:477

[36] Jahr K F. Fuchs J. Chem. Ber. 1963,**96**:2457

[37] Chen Q, Hill C L. Inorg. Chem. 1996, **35**:2403

[38] Tytko K H, Glemser O. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976, **19**:239

[39] 吴庆银,王恩波．化学通报．1988,**7**:52

[40] Jahr K F, Fuchs J. Chem. Ber. 1968, **101**:477

[41] Jahr K F, Fuchs J. Chem. Ber. 1968, **101**:482

[42] Fuchs J. Z Naturforsch. 1973, **286**:389

[43] Boyer M, Lemeur B C R. Acad. Sci. Ser. C. 1975, **281**:59

[44] Che M, Fournier M, Launay J P. J. Chem. Phys. 1979, **71**:1954
[45] Fuchs J, Bruedgam I. Z Naturforsch. 1977, **326**:403
[46] Klemperer W G, Shum W. J. Am. Chem. Soc. 1987, **100**:4891
[47] 顾翼东．应用化学．1985,**2**(4):9
[48] 顾翼东,朱思三,邵翠琪等．应用化学．1989,**6**(6):1
[49] 顾翼东,宋源．化学学报．1985,**43**:827
[50] 宋源,顾翼东．化学学报．1986,**44**:861
[51] 谢高阳,纪冠珍,马士明,顾翼东．无机化学．1988,**4**(2):130

2. 多酸的结构化学

2.1 杂多酸的结构化学[1~11]

2.1.1 1:12 系列 A 型（Keggin 结构）

Keggin 结构的通式可表示为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$（X = P.Si、Ge、As……，M = Mo，W）。1934 年首次测定 $Na_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 5H_2O$[12,13]的结构，1974 年经再次测定历经 40 年。Keggin 结构的键合、多面体及空间堆积示意图见图 2-1。

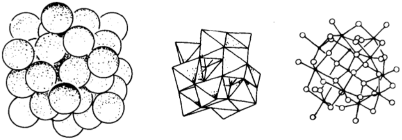


图 2-1 α-$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$阴离子 Keggin 结构的键合、多面体及空间堆积示意图

现作如下总结。

①具有 Td 对称性。

②杂原子呈四面体配位如 PO_4（以下都以 12-钨磷酸为例）。

③配原子呈八面体配位。三个八面体为一组即三金属簇 M_3O_{10}，它们共边相连，共有四组三金属簇，它们之间以及与中心四面体之间都是共角相连。一共是 12 个八面体围绕着中心四面体。

④Keggin 结构的杂多阴离子中氧有以下 4 种：

ⅰ O_a：PO_4 即四面体氧 $X-O_a$　　共 4 个；

ⅱ O_b：$M-O_b$ 即桥氧 O_b，属不同三金属簇角顶共用氧　　共 12 个；

ⅲ O_c：$M-O_c$ 即桥氧 O_c，属同一三金属簇共用氧　　共 12 个；

ⅳ O_d：$M=O_d$ 即端氧，每个八面体的非共用氧　　共 12 个。

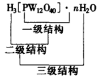
⑤键长（nm）

X	M	$X-O_a$	M-O	$M=O_d$	M…M	
P	W	0.153	0.244	0.170	0.341①	0.370②
P	Mo	0.154	0.243	0.166	0.341	0.370
Si	W	0.163	0.238	0.168	0.342	0.368
Si	Mo	0.162	0.235	0.167	0.336	0.370
Ge	Mo	0.173	0.229	0.169	0.335	0.374

① M_3 三金属簇内的共边 MO_6 八面体；② M_3 三金属簇之间的共角 MO_6 八面体。

⑥直径：多阴离子的直径通常约 1～5nm，O^{2-} 半径$\gg M^{n+}$半径，呈紧密堆积。

⑦一级结构、二级结构、三级结构：多酸的一级结构，指多阴离子的结构。可表示多酸的组成元素和个数，以及它们之间的结合方式的骨架结构。多酸的二级结构是指多阴离子与反荷离子组合得到的多酸及其盐的晶体结构。多酸的三级结构是指多阴离子、反荷离子与结晶水三部分组成，因而可如下表示：



有的文献将多阴离子，反荷离子及结晶水三者结构称为二级结构，将如 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 的堆积结构叫三级结构。

在单晶的测定中，由于反荷离子 H^+、碱金属、碱土金属离子要比多阴离子小，常观测到水分子或溶剂分子为填补晶格间隙而进入晶格中，反荷离子很少与特定的多阴离子结合，大多是被几个多阴离子所共有。大多数水分子位于多阴离子的氧原子和反荷离子之间，起到传递电荷的桥梁作用。因此，多阴离子与反荷离子间的相对位置关系有很大的灵活性。我们看到的大多为一级结构的多阴离子图。

⑧结晶水、结合水和组成水：

①结晶水在多酸中很重要，特别是在催化方面更有实际意义。水分子数目在多酸中变化不定，这是由于它具有沸石性，所以有人称为沸石水，意思是可以自由进出。根据 Bradley 和 Illingworth 的研究，12－钨磷酸最多可有 29 个水，但近期研究指出，仅有 18 个无序的水分子，其他的水由于高度无序不好辩认。有的研究指出，结晶水数目不同，杂多酸的结构类型也不同，有人认为：

$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 5H_2O$	体心晶格
$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 14H_2O$	三斜
$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 21H_2O$	斜方
$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 29H_2O$	面心立方

Ⅱ结合水，杂多酸中，一部分质子以结合水即水合氢离子形式存在。如 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$（这里说明一下，Keggin 结构在测定时是 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 5H_2O$，但是 X-射线和中子衍射实验证明其晶体应是 $6H_2O$，即 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$）可写成 $(H_5O_2)_3[PW_{12}O_{40}]$，$(H_5O_2)_3$ 即是结合水，有人称为水块，这是有实验证据的，IR 和 Raman 光谱是有力的证据。

Ⅲ组成水，多阴离子骨架中的氢和氧，可视为组成水例如 $[CoMo_6O_{24}H_6]^{3-}$，$[NiW_6O_{24}H_6]^{4-}$ 就是这种情况。

⑨红外光谱（IR）[1~2,14,15]：是多阴离子化学中最经常使用的研究测定方法，用它可以鉴别多阴离子等。特征峰出现在 IR 的指纹区 700～1100cm^{-1}，请见图 2-2。

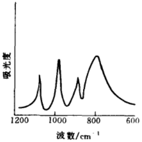


图 2-2 Keggin 结构杂多化合物的 IR 图（12-钨磷杂多酸）

一般文献认为各键的反对称振动伸缩频率为：

$P-O_a$：W 系 1079 cm^{-1}，Mo 系 1064 cm^{-1}；

$M=O_d$：W 系 983 cm^{-1}，Mo 系 964 cm^{-1}；

$M-O_b-M$：890～850 cm^{-1}；

$M-O_c-M$：800～760 cm^{-1}。

但也有不同看法，Weakley 指出，$X-O_a$ 振动频率有如下数据(cm^{-1})：

B	Si		Ge		P		As	
W	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo
920	930	910	815	802	1080	1070	915	900

当确证是否合成了目的化合物时，可通过与其标准 IR 卡对照；当所合成的未知物与有关多酸的 IR 的谱带位置、形状及相对强度相似时，可有力地说明两者具有相同结构；当多酸的晶体和溶解的多阴离子的 IR 类似时，说明溶质阴离子的结构与在晶体中观察到的结构一样。

⑩电子光谱——UV[1,16~20]：一般在 200 和 260 nm 均有二个吸收谱带，前者谱带较强，它不受阴离子结构变化的影响，但受溶液中不同电解质的影响，属 $O_d \to W$ 之间的荷移跃迁。后者不受阴离子质子化作用的影响属 O_b，$O_c \to W$ 的荷移跃迁，是杂多化合物的特征谱带。这种荷移光谱，一般不传达结构信息，但可作为分析手段。对那些杂原子中具有 d 或 f 电子的杂多阴离子可出现配体场光谱，这对于分析位置对称性和杂原子氧化态是有价值的。

⑪极谱：极谱法和伏安法在研究多阴离子溶液化学方面极其重要。从 50 年代至 60 年代期间 Souchay 等率先采用，为多酸化学的研究作出了重要贡献。

① 区分异构体[21]　Souchay 和 Massart 利用旋转铂电极测定极谱，然后在极谱上确认了电流值一定时的电位，电解完全后，用 $KMnO_4$ 滴定电解产物，确定还原电子数。同时测定电解产物的极谱，考察与还原前测定的极谱数据的差异。在恒电位电解后的极谱上，对应波仍保持原来的波形，只是波位置有移动，从而判断反应的可逆性，请见表 2-1。

从表 2-1 可见，可用极谱数据明确区分 α-和 β-体。α-体的极谱要比 β 体呈现更负的电位。我们在做实验时一定要注意底液的情况，底液不同不便于比较。

表 2-2 是钼硅酸盐和钼锗酸盐的极谱数据。α-体和 β-体在酸性溶液中，均发生 2，2，2-电子的 3 步还原，同还原步骤相对应，α-体和 β-体中依次有 2 个 Mo^{VI}变为 Mo^{V}。

表 2-1　钼磷酸盐和钼砷酸盐异构体的极谱半波电位①

阴离子	$E_{1/2}$（电子数）				
α-PMo_{12}②	+0.36 (2)	+0.22 (2)	−0.01 (2)	−0.15 (2)	
β-PMo_{12}③	+0.55 (2)	+0.37 (2)	−0.07 (2)	•	
α-$AsMo_{12}$④	+0.36 (2)	+0.24 (2)	+0.02 (2)	−0.13 (2)	−0.23 (2)
β-$AsMo_{12}$④	+0.58 (2)	+0.41 (2)	+0.10 (2)	−0.18 (2)	

① 旋转铂电极相对于 SCE；② 1.0mol·L^{-1} $HClO_4$，50%二噁烷水溶液；③ 1.0mol·L^{-1} $HClO_4$ 水溶液，4e 还原物种；④ 0.5mol·L^{-1} HCl，50%二噁烷水溶液，0℃。PMo_{12}是 $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$ 的简写式，以下类同，其他也类同。

表 2-2　钼硅酸盐和钼锗酸盐异构体的极谱半波电位

阴离子	$E_{1/2}$①（电子数）			阴离子	$E_{1/2}$①（电子数）		
α-$SiMo_{12}$②	+0.25 (2)	+0.13 (2)	−0.06 (2)	α-$GeMo_{12}$③	+0.36 (2)	+0.24 (2)	+0.06 (2)
β-$SiMo_{12}$②	+0.35 (2)	+0.27 (2)	−0.13 (2)	β-$GeMo_{12}$③	+0.50 (2)	+0.40 (2)	0.00 (2)

① 旋转铂电极；相对于 SCE；② 0.5mol·L^{-1} HCl，50%水-乙醇；③ 0.5mol·L^{-1} HCl 水溶液。

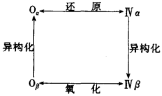
⑪ 鉴定多阴离子　由于多阴离子可发生一系列的一、二电子的还原反应，每种多阴离

子的极谱数据不同，因而极谱图可用作多阴离子的指纹鉴定，例如：

α-$SiMo_{12}$	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.25(2), +0.132(2), -0.06(2)
α-PMo_{12}	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.36(2), +0.22(2), -0.01(2), -0.15(2)
α-$GeMo_{12}$	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.36(2), +0.24(2), 0.06(2)
α-$AsMo_{12}$	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.36(2), +0.24(2), +0.02(2), -0.13(2), -0.23(2)
α-SiW_9	$E_{1/2}$(还原电子数)	-0.78(4)
α-SiW_{11}	$E_{1/2}$(还原电子数)	-0.65(2), -0.91(2)
α-PW_9	$E_{1/2}$(还原电子数)	-0.79(4)
α-AsW_9	$E_{1/2}$(还原电子数)	-0.83(4)
α-P_2Mo_{18}	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.46(2), +0.34(2), +0.16(2), -0.14(4)
α-As_2Mo_{18}	$E_{1/2}$(还原电子数)	+0.48(2), +0.36(2), -0.19(2), -0.17(4)

⑪ 研究还原态间 $\alpha \to \beta$ 的结构转化　Fruchart 和 Souchay[22] 在含 1mol·L^{-1} $HClO_4$ 的二氧六环水溶液中，用旋转铂电极测定了 12-钼磷酸的极谱，在二氧六环存在下，定量地生成 α-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$，在极谱中出现四个等高的还原波。每个波相当于 2 电子还原。用 O_α 表示 α-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$，其还原产物可分别用 Ⅱα，Ⅳα，Ⅵα，Ⅷα 表示。由于加入 HCl 时 Ⅱα 和 Ⅳα 生成沉淀，可分离出来，但还原度高的 Ⅵα 和 Ⅷα 在酸性溶液中不稳定，因此要在 pH 高的溶液中还原制备分离出 Ⅳα。

Ⅳα 可自发的向 Ⅳβ 转化，而在氧化型时则相反，是 $\beta \to \alpha$。Ⅳα 经再度氧化可生成 O_β。这样，三个可逆的氧化还原反应和二个不可逆的异构化反应联系起来，可用下述循环式表示。



$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 和 $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 体系中，也观察到同样现象。每种体系中异构化的形式都是相同的，即氧化型的变化是 $O_\beta \to O_\alpha$，还原型的变化是 Ⅳ$\alpha \to$ Ⅳβ。这一有趣的问题有待于从结构化学中得到解释。

上面提到的钼磷酸的 Ⅵα 体在 pH 低的酸性溶液中不稳定，反而在 pH 高时变得稳定，这对从事杂多酸合成的人来说多少有点不可思议和违反常规。因为一般杂多酸都是在酸性条件下合成的，在碱性条件下，杂多酸要分解。但请记住，对还原型的杂多酸来讲情况正好相反。

⑫核磁(NMR)：多阴离子核磁共振谱的研究非常重要，这是因为 NMR 不仅可提供多阴离子的有关结构及溶液平衡的信息，还可用来鉴定多阴离子。例如，α-12-钨磷酸，12 个 W 的化学环境相同，因此，其 ^{183}W NMR 只能是一条线。α-$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$，α-$[BW_{12}O_{40}]^{5-}$，α-$[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$ 都是这样。这就是说，例如当合成 α-$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 时，只要做 ^{183}W NMR 得到一条线，就表明合成了纯净的目的化合物。这里面有个前提，就是溶液中的光谱与晶体中的是一致的。对于 α-$[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$，由于有 6 种化学环境不同的 W，所以 ^{183}W NMR 应是 6 条线，且强度比应为 2:2:1:2:2。表 2-3 给出了部分多阴离子 ^{183}W 的化学位移[1]。

表 2-3 钨-183 化学位移

阴 离 子	溶 剂	δ① （强 度 比）
α- $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	D_2O (1.5)②	-99.4③
α- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	D_2O (1.5)	-103.8
α- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	dmf④	-92.1
β- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	D_2O	-109.7，-114.7，-129.8 (1:2:1)⑤
β- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	dmf	-103.5，-104.0，-120.5 (1:2:1)
α- $[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$	D_2O (1.6)	-81.9
α- $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$	D_2O (1.5)	-130.8
α- $[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$	D_2O (1.4)	-95.8
α- $[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$	D_2O (~0)	-113.0⑥
β- $[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$	D_2O	-107.2，-120.9，-130.6 (1:2:1)⑤
α- $[(H_2)W_{12}O_{39}F]^{5-}$	D_2O	-94.3⑦，-104.1，-108.6 (1:2:1)⑤
α- $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$	D_2O (1.5)	-882⑧
α- $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$	D_2O (1.6)	-1955⑨
α- $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$	D_2O (4.2)⑩	-102.0 至 -154.5 (2:2:1:2:2:2)
α- $[PW_{11}Ti(C_5H_5)O_{39}]^{4-}$	dmf	-76.6 至 -115.1 (2:1:2:2:2:2)
α- $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$	D_2O (8.4)	-100.9 至 -176.2 (2:2:1:2:2:2)
α- $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	D_2O (4.0)	-128.0，-173.8 (1:2)
β- $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	D_2O (2.3)	-111.6 至 -191.2 (1:1:2:2)
α- $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	D_2O (2.1)	-121.8，-145.3 (1:2)
γ- $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	D_2O (2.5)	-110.0，-166.0 (1:2)
α- $[P_2W_{12}Mo_6O_{62}]^{6-}$	D_2O (2.2)	-130.1，166.5，-179.9 (1:1:1)
α- $[P_2W_{15}Mo_3O_{62}]^{6-}$	D_2O (1.5)	-134.1，-179.3，-180.1 (1:2:2)
α- $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$	D_2O (2.2)	-127.9 至 -242.3 (2:2:2:2:1:2:2:2:2)
“$[(PW_6)_x]^{n-}$”⑪	D_2O (2)	-207.6 至 -287.8 (2:2:1:1)
$[As_2W_{21}O_{69}(H_2O)]^{6-}$	dmso⑫	约 -33 至约 -192 (2:4:4:4:4:2:1)
$[P_2W_{18}Zn_4(H_2O)_2O_{68}]^{10-}$	D_2O	-90.3 至 -134.2 (1:2:2:2)
$[(C_6H_5PO_3)_2W_5O_{15}]^{4-}$	an⑬	-155.9⑭
$[W_6O_{19}]^{2-}$	dmf	+58.9

①在 D_2O 中以 Na_2WO_4 为标准的高场负化学位移。

②括号中数字为 pD 值。

③所有含 P 的多阴离子 ^2J (P-W) = 1-2Hz 左右。

④氘代二甲基甲酰胺，多阴离子为四正丁基铵盐。

⑤^2J (W-W) 观测值，5-8Hz（在共边的 WO_6 八面体之间），19-22Hz（在共角的 WO_6 八面体之间）。

⑥在较高 pD 时，D 缓慢置换内部质子，氘代阴离子 δ = -120。

⑦双重峰 ^1J (W-F) = 32Hz。

⑧线宽 34Hz 左右，δ 与 pH 有关。

⑨线宽 14Hz 左右。

⑩在 0.5mol·L^{-1} LiCl 中，需要分辨突然衰减的线。

⑪X. 可能为 4：原始报道为 $[HP_3W_{18}O_{66}]^{8-}$。

⑫氘代二甲亚砜，多阴离子为铷盐。

⑬氘代乙腈，多阴离子三正丁基铵盐。

⑭在 -45℃ 以上阴离子是立体易变的。

^{183}W 的自旋量子数 $I = 1/2$，丰度又只有 14.3%，其他的同位素核自旋为零。在化合物中，即使两个 W 原子处在相邻位置上，两者所具有的自旋比率也只有 2% 左右。因此在通常的 ^{183}W NMR 谱图中，看不到耦合引起的峰的分裂。核吸收率很低，只产生极窄的共振线。但在 S/N 比值较高的谱图中，观测到主峰的两侧有小峰出现，见图 1-1。这是由 ^{183}W 之间自旋耦

合引起的。Doppele[23]等人发现，自旋耦合常数($^2J_{W-O-W}$)随 W－O－W 键角变化而发生变化，有人认为这是一个极重要的发现，据此可对^{183}W NMR谱峰进行完全归属。

但自旋耦合所引起的峰毕竟很小，这样不易与噪音峰和杂质峰相区别，采用二维 NMR 可克服此缺点。

对于^{95}Mo，属于较易观测的核，但在研究溶液中的多钼酸离子时，^{95}Mo NMR 的应用受到^{95}Mo 所具有的较大的电四极矩的阻碍。随着 Mo 原子周围的对称性的破坏，谱线宽度急剧增大，在多数情况下很难观测。

尽管有如此不利的方面，但自从 1967 年 Kautt[24]等人报道了$[MoO_4]^{2-}$的^{95}Mo NMR 以来，几个研究小组相继开展了多钼酸离子的^{95}Mo NMR 测定工作，见表 11-1。

关于^{31}P NMR，以 P 为杂原子的杂多阴离子很多，请见表 2-4。

表 2-4　精选的杂多阴离子的^{31}P 化学位移

阴　离　子	溶剂反荷离子	δ①
α-$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	H_2O, H^+	－14.9
α-$[PW_{11}MoO_{40}]^{3-}$	②	－14.2
α-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	H_2O、H^+	－3.9
α-$[PMo_{12}^{V,VI}O_{40}]^{5-}$	H_2O, H^+	－6
β-$[PMo_{12}^{V,VI}O_{40}]^{5-}$	H_2O, H^+	－13
$[PV_{14}O_{42}]^{9-}$	H_2O, Na^+	＋1
α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	H_2O, Na^+	－12.7
β－$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	H_2O, Na^+	－11，－11.6
α-$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	H_2O, Na^+	－3.4

① 表示 85% H_3PO_4 为标准的低场正化学位移。② 50%体积比的二噁烷－水。

关于一些其他核的例子见表 11-2。在^{27}Al 和^{71}Ga 的 NMR 中，原子的配位数似乎对化学位移有很大影响。在 Anderson 结构阴离子中，各杂原子的峰宽比预想的大，这也许说明了这些阴离子在溶液中的动态行为。

对于^{51}V NMR，由于^{51}V 的丰度高，在某种程度上其灵敏度比^{1}H 高，由于不需要使用重溶剂，故可极其简便地测定谱图。因此，应用^{51}V NMR 可以立刻清楚反应是否按预期目的进行。据报道新型多钼酸阴离子$[V_5O_{14}]^{3-}$和$[V_{12}O_{32}]^{4-}$的发现，在很大程度上归功于^{51}V NMR[25,26]。在多钼酸的有机金属衍生物的合成方面，^{51}V NMR 也发挥了作用[27]。

对于^{17}O NMR 中，化学位移与 M－O 键的键长有关，据此可在一定程度上对峰进行归属，在 NMR 中，峰的归属是一个重要的问题。但由于^{17}O 的自然丰度低且有四极矩，因而难以观测到。可是其化学位移区域较广阔，相对弥补了上述的不足。图 2-3 给出了$[VW_5O_{19}]^{3-}$的 NMR 谱。

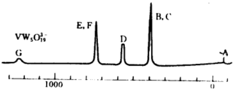


图 2-3　$(Bu_4N)_3VW_5O_{19}$的^{17}O NMR 光谱
D 和 G 是与 V(分别为 OVW 和 OV)键合的氧的共振，并显示出^{51}V($I=7/2$)的偶合作用

利用 SST，可以特别指定哪个原子和哪个原子交换。所谓 SST(Spin Saturatio Transfer)，是使某一个原子的峰达到饱和时，与之交换的原子的峰则明显减弱，有时甚至完全观测不到，这种现象称为 SST。SST 必须使用去耦

器，当然也可以用特殊的脉冲程序组合来代替去耦器，不过此时各种制约因素大，要得到满意的谱图需要有很熟练的技术。

⑬拉曼光谱(Raman)：

① 杂多酸体系的 Raman 光谱　对于固体多酸的分子振动光谱，由于 IR 的测定极大地推动了多酸的分子识别和分子结构的解析、催化反应及氧化还原反应的解析等。而 Raman 光谱法，不仅能对固体试样，而且能对水溶液中化学物种的鉴定、溶解状态的分析及水溶液中化学反应的跟踪等，给出有用的信息，因而是多酸研究的重要方法。

对固体试样主要使用 IR 法，而对水合状态的杂多酸，Raman 光谱比 IR 光谱更易得到微观结构的信息。不仅水合状态，在其他溶剂中也可有效地利用 Raman 光谱进行观测。

实验测试时，应注意多阴离子因稀释而解离的可能性。这是由于使用了激光光源后，提高了测试的灵敏度，但被测试样的浓度仍至少要在 $10^{-1}mol\cdot L^{-1}$以上。采用 FT 拉曼光谱法可以使浓度降低，但这时要注意试样的解离可能性。

对 Keggin 结构的 $XM_{12}O_{40}{}^{n-}$ $(X = Si^{IV}, P^{V}, As^{V}, M = Mo^{VI}, W^{VI}, V^{V})$的 Raman 光谱研究较多。

V.Mioc 等人[28]研究了 $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot 29 \sim 31H_2O$，$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 29H_2O$，$H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 28H_2O$ 的 Raman 光谱，使用的是 Ar 激光的 488 nm 的光，对 $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot 29 \sim 31H_2O$ 使用旋转试样。IR 在 300K 条件下，识别每个质子酸的 OH 伸缩振动的差异有困难，一般只能观测到反对称伸缩振动的肩峰。而对于 OH 的变角振动模式与此相反，可观测到 1720 cm^{-1}及 1610 cm^{-1}两个峰，由此可识别 H_3O^+与 H_2O。Raman 光谱在这部分的光谱灵敏度不高；但 Raman 光谱可清晰地观测到 3000 ~ 3600 cm^{-1}区域的光谱，非常有意义，在低温下，特别对 OH 伸缩振动的各种状态可进行观测。

对 $H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot 29H_2O$，可观测到在 3570、3525、3490、3450、3205、3140 cm^{-1}处有峰或肩峰。在这里水合氧离子和相邻水分子或形成凝聚体的氧原子形成较强的氢键。3450、3205 及 3140 cm^{-1}的带状光谱被归属为 H_3O^+中 OH 的伸缩振动。3490 cm^{-1}被归属为 $H_2O - H_2O$ 间的相互作用。3570 及 3525 cm^{-1}被归属为 $PMo_{12}O_{37}(OH)_3$ 及 $SiW_{12}O_{36}(OH)_4$ 中键合氧骨架的 OH 群振动。

在液氮温度下，可识别 $OH\cdots H_2O$，$H_2O\cdots H_2O$ 和 $H_3O^+\cdots H_2O$ 之间的相互作用。当结合水陆续失去时，1610 cm^{-1}，3240 cm^{-1}的峰强度有减小，而 3260 及 3140 cm^{-1}处的 H_3O^+的 Raman 谱带强度增加。Rocchiccioli – Deltcheff[29]等人测定了 XM_{11}型杂多阴离子的 Raman 谱。虽然 XO_4 偏离 Td 对称性，变成 C_3 对称性，但光谱不分裂，谱带加宽。

关于 Keggin 结构以外的杂多酸，Lyhamn 等及青岛淳等人对 $Na_5Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{13}$及其一氢盐、二氢盐，$Na_3Mo_9PO_{31}(H_2O)_{12-13}$和 $Na_6Mo_{18}P_2O_{62}(H_2O)_{24}$及其水溶液的 Raman 光谱进行了测试，明确的观测到 $Mo_5P_2O_{23}$型化合物在 1000 ~ 1150 cm^{-1}处的 PO_4 的振动光谱。图 2-4 和图 2-5 是杂多酸生成时 Raman 光谱变化情况及与时间的关系。

⑪ 同多酸的拉曼光谱　Aveston[30]、Miller[31]，Tytoko 及 Lyhamn 比较深入地研究了 $Mo_7O_{24}^{6-}$的 Raman 谱。这里我们特别感兴趣的是 MoO_4^{2-} 在酸化过程中，采用 Raman 测定，可以清楚地看到酸度对物种变化的影响，请见图 2-6 和图 2-7。

在水溶液中，MoO_4^{2-} 在高 pH 时可观测到 Td 对称性峰：898，842，320 cm^{-1}；但当 pH 在 8 以下时，这些峰逐渐减小，拉曼光谱逐渐变得复杂。出现 943，790，560，430，362，219，170 cm^{-1}等带状

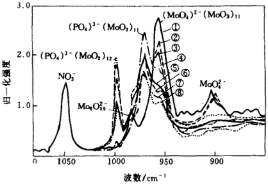


图 2-4 在钼酸溶液中加入磷酸时拉曼散射光谱的时间变化(杂多酸的生成)

$[P] = 1.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;

$[Mo] = 1.2\times10^{-1}mol\cdot L^{-1}$, pH = 1

反应时间:①—0 s; ②—31 s; ③—1 min 23 s; ④—2 min 14 s; ⑤—3 min 5 s; ⑥—4 min 47 s; ⑦—5 min 38 s; ⑧—6 min 29 s

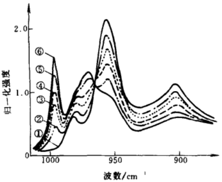


图 2-5 在钼酸溶液中加入磷酸溶液时的拉曼散射光谱的变化(杂多酸的生成)

①—$[P] = 0\ mol\cdot L^{-1}$;②—$[P] = 0.2\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$; ③—$[P] = 0.4\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;④—$[P] = 0.6\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;⑤—$[P] = 0.8\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$;⑥—$[P] = 1.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$; $[Mo] = 1.2\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}[NO_3^-] = 0.8\times10^{-1}mol\cdot L^{-1}$, pH = 1.0

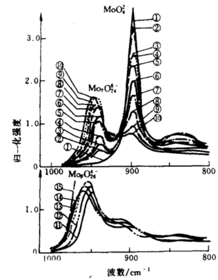


图 2-6 钼酸溶液的拉曼散射光谱(加入酸的影响)

$[Mo] = 1.2\times10^{-1}mol\cdot L^{-1}$;$[NO_3^-] = 8.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ Z: ①—0; ②—0.10; ③—0.20; ④—0.30; ⑤—0.50; ⑥—0.60; ⑦—0.80; ⑧—1.00; ⑨—1.43; ⑩—1.28; ⑪—1.34; ⑫—1.40; ⑬—1.43; ⑭—1.47; ⑮—1.54(Z 是由 MoO_4^{2-} 生成多聚体对所需要的 H^+ 离子的单体的浓度比)

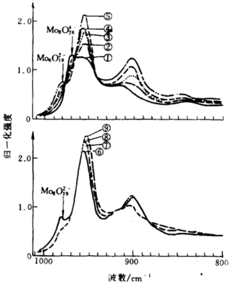


图 2-7 钼酸溶液的拉曼散射光谱(加入酸的影响)

$[Mo] = 1.2\times10^{-1}mol\cdot L^{-1}$;$[NO_3^-] = 8.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$

①—pH2.10(Z = 1.56); ②—pH1.92(Z = 1.58); ③—pH1.79(Z = 1.60); ④—pH1.66(Z = 1.63); ⑤—pH1.46(Z = 1.71); ⑥—pH1.30(Z = 1.73); ⑦—pH1.11(Z = 1.78); ⑧—pH1.04(Z = 1.80); ⑨—pH0.84(Z = 2.05)

峰。当氢离子浓度向高于0.1 mol·L^{-1}的浓度变化，在此过程中，可定量地观察到同多钼酸离子的多聚体。在这种情况下，以加入一定浓度的硝酸根离子(NO_3^-)的 Raman 谱中 N－O 对称伸缩振动模式(1049 cm^{-1})的强度为基准，提出了一个全波数范围内的拉曼光谱强度标准化方法。按此方法，发现从单体 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 到 $HnMo_7O_{24}^{(6-n)-}$ 变化，生成 $Mo_8O_{27}^{4-}$，进一步生成 $Mo_6O_{19}^{2-}$。但这里的 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 由于其分子对称性高，电荷数低，在水中不稳定，可看成是结构破坏性的离子，生成率很低。上面的这些观测，均是跟踪 $Mo=O_d$ 的对称伸缩带状光谱的波数与强度变化而得到的，这是应注意的。

经研究 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的 Raman 特征谱带约为 222～218 cm^{-1}、360 cm^{-1}和 944 cm^{-1}。900 cm^{-1}以上的峰归属为 $Mo=O_d$ 对称伸缩振动，360 cm^{-1}附近峰为 $Mo=O_d$ 弯曲振动峰，840～750 cm^{-1}为 Mo－O－Mo 的反对称伸缩振动；600～400 cm^{-1}的带状光谱为 Mo－O－Mo 的对称伸缩振动，200 cm^{-1}附近的峰则归属为 Mo－O－Mo 的变角振动。

Griffth 等用 Raman 光谱法对水溶液中的钒(Ⅴ)及钨(Ⅵ)的多种多阴离子的结构进行了跟踪研究。

钒酸　在 pH9～7 时，在水溶液中为具有 Td 对称性的单体 VO_4^{3-}；pH～8 时，915，877，500 cm^{-1}被认为是 $HV_2O_7^{3-}$；pH8.5～5.5 时，生成 C_{2h}对称性的 $V_{10}O_{28}^{6-}$。(990，960，995，910 cm^{-1})；pH＝7.3 附近，出现的 780，460 cm^{-1}为中间体 $V_{12}O_{33}^{6-}$；pH＜5.5 时，990 cm^{-1}，960 cm^{-1}的峰向高波数移动，这是由于 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 上加合了氢离子所致。

含钨的多核多阴离子的 Raman 谱与钼的类似。

过氧钒酸的 Raman 谱，发现在 950 cm^{-1}处为 $V=O_d$ 的伸缩振动，320 cm^{-1}处为变角振动，在 800 cm^{-1}及 550 cm^{-1}观察到 V－O－V 的反对称及对称伸缩振动光谱，进而观测到 V－O－V 特有的振动峰：890，625，590 及 400 cm^{-1}。

⑭X-射线粉末衍射，XAFS：

①X-射线粉末衍射法　在表征杂多酸时，有时要用到它。用到这种方法时有两点要注意：ⓐ试样如果是无定形或玻璃体时，出现的是馒头峰，无法指认。ⓑ虽然同是 Keggin 结构的化合物，衍射峰出现的位置也不同。这是由于 X-射线粉末衍射所表征的是二级结构或三级结构，反荷离子的不同，衍射峰不同。而 IR 光谱等所表征的是一级结构。对于 1∶12 系列 Keggin 结构的杂多酸 2θ 为 8.28，8.90，9.10，27.9 和 28.9 为特征吸收峰。衍射线出现的位置决定于晶体的点阵结构，而衍射强度决定于晶胞中原子的位置。对于 2∶18 系列 Dawson 结构的特征峰 2θ 为 8.3，9.55，26.12，27.4 和 28.5 等。

Ⓘ XAFS　这是 EXAFS 和 XANES 的合并总称(即 X-Ray Absorption Fine Structure)。近代利用 X-射线吸收光谱测定物质结构时，发现在比元素吸收端高出数百 eV 位置，出现微弱的吸收波(见图 2-8)。称为 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure，即 X-射线外延吸收精细结构)。它包括吸收 X-射线的原子周围的局部结构信息。为了把这种现象和物质的结构联系起来，不少学者作了大量工作，将它作为解析多酸局部结构的方法，为此对实验数据的处理方法进行了改进。

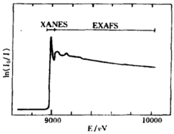


图 2-8　X-射线外延吸收光谱的精细结构

特质的 X-射线吸收末端附近的精细结构，被称为 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)，可包含吸收原子的原子价、电子状态、配位对称性等信息。其中，光

电子的多重散射效应,物质的多电子效应等是复杂的。但其理论解析及实验数据的解释也在不断取得进展。在结构解析方面的应用也逐渐扩大。

XAFS 的特点或优点是:对有些不具有长距离有序结构物质的也可进行分析。因此,可广泛地选择试样,对非晶体固态物质,液体,融熔体等都可以。

作为测定装置,要有较强的 X-射线源。通常利用同步加速器发射 X-射线。实验时,固体试样厚度约 1mm。粉末试样压成粘接薄片。液体试样可装入聚乙烯制成的袋中,两侧用塑料板支持,保持液体厚度约为 1mm。测定多酸的 X-射线吸收时,对 Mo 原子使用 K 吸收端,对 W 原子使用 Lm 吸收端。

被测定的杂多酸[32,33]有 PMo_{12}, PW_{12}, $AsMo_{12}$及 $SiMo_{12}$。在 PW_{12}中,观察到 W = O (0.160 nm)及 W - O(0.189 nm)的径向分布极大值。$AsMo_{12}$也给出与 PMo_{12}类似的谱峰。当 Mo(Ⅵ)中的一部分 Mo(Ⅵ)被还原成 Mo(Ⅴ)时,即存在混合价态,这时出现氧原子的径向分布极大值,请见图2-9。

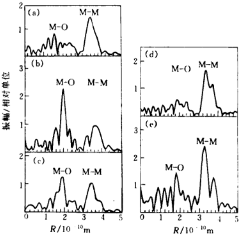


图 2-9　钼和钨杂多酸的 EXAFS 傅立叶变换光谱

(a) $PMo_{12}O_{40}^{3-}$;(b) $PW_{12}O_{40}^{3-}$;(c) 还原型 $PMo_{12}O_{40}^{n-}$;

(d) $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$;(e) $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$;Mo:K 吸收,W:Lm 吸收

对单体 MoO_4^{2-}、WO_4^{2-},同多酸 $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_6O_{19}^{2-}$, $W_6O_{19}^{2-}$的盐及水溶液进行了 EXAFS 测定。其中无论对那种盐都是分析重金属元素 Mo 及 W 原子的径向分布。图 2-10 是 Mo 原子周围原子的径向分布图。在单体 MoO_4^{2-} 中,0.17 nm 处观测到 Mo - O 的峰值。对 MoO_3 固体试样,分别在 0.179 和 0.360 nm 处观察到对应于 Mo - O 和Mo - Mo 的两个峰。对 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的测定结果表明,在 Mo 的第 1 邻近圈中,不同距离处,存在几个氧原子。测定数据表明,在 0.175 nm 处出现两个峰,接着在 0.320 nm 处发现由 Mo - Mo 中 Mo 原子产生的峰。然而 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 在约 0.19 nm 附近却未观测到这个峰。Mo - Mo 键长是 0.326 nm。由 X-射线衍射分析结果可推测,$Mo_6O_{19}^{2-}$ 是比 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 具有更高对称性的化合物。Mo - O, Mo - Mo 两个峰强度也比相应 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的大。

对于含 W 系列的同多酸,在 $W_6O_{19}^{2-}$ 中得到 W = O (0.166 nm),桥氧 (0.196 nm) 及 W - W的 W (0.345 nm) 的谱峰。

2.1.2　1:12 系列 B 型 (Silverton 结构)

这是一类中心原子高配位的杂多阴离子,通式为 $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$。化合价为 +4 的 Ce、Th、Np、U 可形成 $[XMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 型,即 1:12 系列 B 型杂多酸。它们的结构是确定的。例如,$(NH_4)_2H_6[CeMo_{12}O_{42}]\cdot 12H_2O$。下面是杂多阴离子 $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 的结构及制备方法。

1. 结构

$[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 是由 12 个 MoO_6 八面体连接而成,其结构是由两个 MoO_6 八面体共面连接,六个这种共面连接的八面体共顶点连接,围绕着 1 个 CeO_{12} 二十面体。杂多阴离子的中心为 Ce^{4+} 离子,它处在配位数为 12 的二十面体中(除了两个共面的八面体每个均提供一个面外,另外还有由

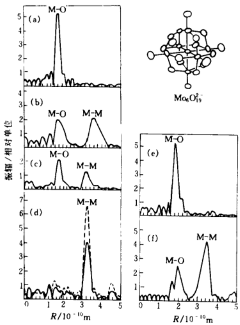


图 2-10 Mo 及 W 同多酸盐的 EXAFS 傅立叶变换光谱

(a) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$;(b) MoO_3;

(c) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$;(d) $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_6O_{19}$;

(e) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$;(f) $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$,

Mo:K 吸收,W:Lm 吸收;

(d)的虚线为 20K 下的测定结果

这些八面体连接后,出现的八面体共计二十个面)。每个 Mo 原子有二个顺式端基氧。

Ce－O 距离约为 0.250nm, $Mo-O_d$ 为 0.168～0.170nm; Mo－O(Mo)为 0.198～0.204nm, Mo－O(X, Mo)共面相连为 0.227nm,两个 Mo_2O_9 基之间的 Mo－O 距离为 0.194nm,见图 2-11。

这种杂多阴离子,在结构上有三个与众不同的特点:① 一个二十面体配位的杂原子;② 一对共面的 MoO_6 八面体,这在多阴离子中是不多见的;③ Mo－O－Mo 桥的角度是 104°～105°,很小。还发现Ce(Ⅲ), U(Ⅴ)为杂原子时,在钼酸盐中,也存在这种结构。酸式盐 $(NH_4)_2[H_6CeMo_{12}O_{42}] \cdot nH_2O$ 和 $[Cu(H_2O)_6][H_6UMo_{12}O_{42}] \cdot nH_2O$ 的结构已进行了测定。对含铀的杂多化合物,阴离子中有三个质子与共面的 Mo_2O_9 基中的桥连氧相结合,并且参与了阴离子间的氢键(O……O＝0.258nm)。需要注意的是, $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 属不严格的氧紧密堆积排列,钨酸盐的这种结构尚未见报道。

对于 $[XMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 来讲,由于高碱度和 Mo－O－Mo 间极小的角度,使得 $Y_8[XMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 在水溶液中离解不完全,因而这种类型的化合物具有较广的稳定 pH 范围和在强酸性介质中也能稳定存在。事实上这种类型的化合物在碱性溶液中也很稳定。有的文献报道,对 1:12 系列 A 型杂多酸,是非常强的酸,可是有关 1:12 系列 B 型杂多酸却什么也不知道。这当然有言过其实的地方,但也在某种程度上反映出对该型杂多化合物研究的不充分。

对于 $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 和 $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$,其 UV 光谱在 33000～25000 cm^{-1} 处有强烈的吸收,这是 O→Mo 的荷移跃迁的结果。Ce 具有不完全的 4*f* 电子。钼铈酸的颜色可以用 O→Ce 或 O(2*p*)→Ce(4*f*)的电荷转移进行解释。对 $[Ce^{III}Mo_{12}O_{42}]^{9-}$ 在 22000 cm^{-1} 有吸收峰,它的颜色更深呈棕色。$[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 呈浅黄色,可能是铀的 5*f* 电子转移到 Mo 的结果, U(5*f*)→Mo(4*d*)在 25000 cm^{-1} 处有吸收峰。

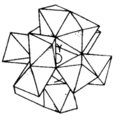


图 2-11 $[M^{4+}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$ 的多面体结构

$(NH_4)_2[UMo_{12}O_{42}(Er(H_2O)_5)_2] \cdot nH_2O$ 的晶体结构测定表明, $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 在其中是通过三个相邻的 MoO_6 八面体的端基氧起到三齿配体作用。在 $(NH_4)_2[UMo_{12}O_{42}(Er(H_2O)_5)_2] \cdot nH_2O$ 的晶体结构中(见图 2-12)。

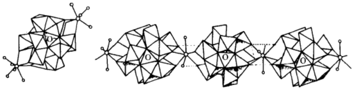


图 2-12 (a) $[UMo_{12}O_{42}(Er(H_2O)_5)_2]^{2-}$；(b) $[UMo_{12}O_{42}Th(H_2O)_3]^{4-}_{\infty}$ 的多面体结构图

两个 Er^{3+} 离子处在 $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 的反式位置上，每个铒离子是八配位的。这八个配体分别是 5 个水分子和 $UMo_{12}O_{42}$ 的三个氧原子，如图 2-12(a)。

图 2-12(b) $(NH_4)_4[UMo_{12}O_{42}Th(H_2O)_3]_{\infty}$ 的晶体结构测定表明，其中阴离子 $[UMo_{12}O_{42}Th(H_2O)_3]^{4-}_{\infty}$ 是由 UMo_{12} 单元通过 Th^{4+} 连接起来的链构成的。Th^{4+} 离子的配位多面体，是由二个 $UMo_{12}O_{42}$ 三齿配体和三个水分子组成。

2. 制备

这里是指酸的(固体酸)制备方法。经典的乙醚萃取法对其失效，目前为了制备 12 - 钼铈固体杂多酸，大多采用如下方法。

①采用离子交换法：让制出的溶液(大多为钠盐)通过氢型阳离子交换树脂，从而得到酸溶液，酸溶液极稀，之后令其自然蒸干或采取冷冻法及减压抽真空法得固体酸。

②向极稀的酸溶液中加入 60% 的 H_2SO_4，在不断搅拌下有细小颗粒生成——12-钼铈酸。

笔者[34]对磷酸三丁酯、乙酸乙酯、正丁醇、正丁醚、二甲胺、三乙胺、三辛胺等一系列含氧、氮的物质进行了萃取筛选，结果表明：12-钼铈酸可被三辛胺(TOA)萃取。同时还系统地研究了萃取条件。

① 稀释剂的选择　甲苯的效果最佳。可配制 5% 的 TOA-甲苯溶液，与一定浓度的 12-钼铈酸溶液以 1:1 体积注入分液漏斗中，振荡。

Ⅱ 萃取剂浓度　用 5% 的 TOA-甲苯溶液萃取效果最佳，浓度可达 84.8%。

Ⅲ pH 与萃取率的关系　用 5% 的 TOA-甲苯溶液在 pH = 1.25 ~ 2.20 时，萃取效果最佳。

Ⅳ 采用反萃取剂——高氯酸　振荡分层，下层即是黄色固体产物，过滤、用乙醚洗涤。

2.1.3 2:18 系列(Dawson 结构)

这是一类与 Keggin 结构一样的非常重要的杂多化合物。

1. 制备

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[\text{回流}]{\text{过量 } H_3PO_4} [P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$$

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[\text{回流}]{\text{过量 } H_3AsO_4} [As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$$

钼酸盐也类似。当然，在酸性溶液中，XMo_9 阴离子易发生二聚，也可制得 2:18 系列化合物。

$$2[XMo_9O_{31}(OH_2)_3]^{3-} \rightleftharpoons [X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-} + 6H_2O$$

2:18 系列与 1:12 系列化合物在制备时，所用原料相同，都适用于乙醚萃取法。合成时掌握反应条件是重要的，这样才能得到 2:18 系列化合物。正像绪论中提到的其中主要有两点：① pH 值，2:18 的要高于 1:12 系列的；② 反应温度，2:18 系列化合物的生成需要回流煮沸，而

1:12 系列反应温度在 70℃左右即可。

2. 结构[1~8]

2:18 系列杂多化合物的结构，请见图 2-13。这个结构称之为 α-Dawson 结构，它是由两个 A－型 α-PW_9 单元，结合成一个对称性为 D_{3h}的簇。结构中存在两种钨原子，6 个“极位”的和 12 个“赤道”位的 W 原子。Dawson 结构中的上下两个三金属簇称为“极位”。中间的 12 个八面体称为“赤道”位。

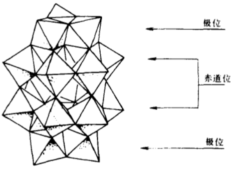


图 2-13 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 的 Dawson 结构

从结构上看，Dawson 结构是由 Keggin 结构衍生得到的，二者可作如下比较。

① 结构共性：均有三金属簇，Dawson 结构和 Keggin 结构一样，都有四种氧，O_a，O_b，O_c 和 O_d。

② 结构异性：在 Keggin 结构中，所有的原子都是等价的；而在 Dawson 结构中，存在两类多原子，有“极位”和“赤道”之分。如果把 Keggin 结构看成球体，则 Dawson 结构可看成柱体。

3. 红外光谱

红外光谱与结构特点是密不可分的。结构上的一些特点在红外光谱上有以下表现。

① 与 Keggin 结构的光谱特征类似，在 Dawson 结构的光谱图中都能观测到 $\nu_{as}(W-O_d)$，$\nu_{as}(As-O_a)$，$\nu_{as}(W-O_b-W)$和 $\nu_{as}(W-O_c-W)$，即有 4 个主要吸收峰。ν_{as}是代表反对称伸缩振动频率。

② 在 Dawson 结构的光谱图中，例如 P_2W_{18}中 $P-O_a$ 键的振动峰上出现一极弱的肩峰（有时消失）。与 Keggin 结构的光谱图相比，端氧键和桥氧 c 键的振动峰红移，而桥氧 b 的振动峰篮移。

2:18 系列杂多化合物 IR 的四个主要吸收峰，一般在 700～1100 cm^{-1}间，可归属为骨架伸缩振动和中心四面体振动。XO_4 四面体的伸缩振动，对阴离子的对称性变化极敏感，$AsW_{12}\rightarrow As_2W_{18}$阴离子结构对称性变化是由 $Td\rightarrow C_{3v}$。

对于$(NH_4)_6[As_2W_{18}O_{62}]\cdot nH_2O$，其 IR：

$$970\ cm^{-1}-\nu_{as}(W-O_d);\ 892\ cm^{-1}-\nu_{as}(W-O_b-W)$$

$$865\ cm^{-1}-\nu_{as}(As-O_a);\ 767\ cm^{-1}-\nu_{as}(W-O_c-W)$$

P_2W_{18}和 As_2W_{18}是 Dawson 结构中两个最重要的化合物。与 AsW_{12}不同，As_2W_{18}在水溶液中比较稳定，可分离出游离酸。$[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$溶液稳定存在的 pH 值可高达 6。当 pH > 6 时，阴离子开始降解生成缺位型化合物，请见图 2-14。

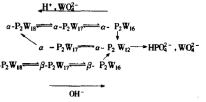


图 2-14 18-钨二磷酸盐变化示意图

上述有些物种是设想的。碱解 α-P_2W_{18}可生成 α-P_2W_{17}，这些缺位化合物，碱解下去直至变成 HPO_4^{2-} 和 WO_4^{2-}。

对钼酸盐，例如$Na_6[P_2Mo_{18}O_{62}]\cdot 24H_2O$,其X-射线结构分析表明，$X_2Mo_{18}$结构本身具有手性，见图 2-15。但在两个 Mo_6 环中 Mo 的偏移不严重，IR 中 Mo－O－Mo 伸缩振动谱带的分裂和光学活性实验，说明 P_2Mo_{18}的对称性较低（D_3）。

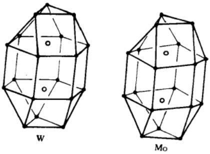


图 2-15 在 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 中，金属（·）和磷（∘）的位置表明了钼酸盐更明显的手性

X_2Mo_{18}阴离子在水溶液中的稳定性属中等。是所有杂多钼酸盐中最易还原的。下面给出了一些 2∶18 系列杂多化合物（P_2W_{18}）的红外光谱数据，见表 2-5。从表中可见，对于 ν_{as}（$P-O_a$）键的反对称伸缩振动频率，基本不受反荷离子的影响；ν_{as}（$W-O_d$），反荷离子体积越小，反对称伸缩振动频率越高；对 ν_{as}（$W-O_b-W$）反荷离子的电荷对其有较大影响：Cu^{2+} > Zn^{2+}，Na^+，Ag^+，TEA^+，TMA^+……，反荷离子电荷越高，半径小，会对 O_b 产生影响，$\nu_{as}^{O_b}$ Cu^{2+} > $\nu_{as}^{O_b}$ H^+，Li^+ > $\nu_{as}^{O_b}$ TMA。

表 2-5 2∶18 系列 P_2W_{18}的 IR/cm^{-1}

阴离子	反荷离子	ν_{as}（$P-O_a$）	ν_{as}（$W-O_d$）	ν_{as}（$W-O_b-W$）	ν_{as}（$W-O_c-W$）
P_2W_{18}	H	1091.65	996.35	916.13	796.55
P_2W_{18}	Li	1092.61	963.39	917.10	798.98
P_2W_{18}	Ag	1092.61	964.35	914.20	788.84
P_2W_{18}	Cu	1093.57	964.35	919.89	790.77

4. 拉曼光谱

从表 2-6 可见，在 PW_{12}中 PO_4 对称性为 Td，仅有一个具有红外活性的基频伸缩振动（F_3）。而在 P_2W_{18}中，在只考虑一个四面体局部对称性（C_{3V}）和整个阴离子的对称性 D_{3h}时，应有三个具有红外活性的基频伸缩振动峰出现。这种由 XW_{12}→X_2W_{18}，四面体（XO_4）反对称伸缩振动分裂成三个的现象，在 PW_{12}→P_2W_{18}中确实出现了。而在 AsW_{12}→As_2W_{18}及 PMo_{12}→P_2Mo_{18}中，却仅出现由一个 XO_4 四面体的反对称伸缩振动分裂成两个的实验事实。而与 Td 对称性 ν_1 相关的 C_{3V}对称性的 A_1 振动来说未出现，这可能是由于吸收较弱，被较强的 $M=O_d$ 峰所掩盖。

表 2-6 PO_4 伸缩振动在 PW_{12}和 P_2W_{18}间关系

	PW_{12}	PW_{18}	
对称性	Td	C_{3V}（局部对称性）	D_{3h}（阴离子点群）
ν_1	A_1（R）	A_1（IR，R） →	A_1'（R）
			A_2''（IR）
ν_3	F_3（IR，R） →	A_1（IR，R） →	A_1'（R）
			A_2''（IR）
		E（IR，R） →	E'（IR，R）
			E''（R）

5. 电子光谱

杂多化合物的电子光谱包括荷移跃迁光谱和配位场光谱。钼和钨的所有杂多酸化合物，在紫外区都有很强的吸收。UV 谱带的位置与阴离子的类型有关：① 当杂多阴离子被还原为杂多蓝时，能量最低的荷移跃迁强度减弱，同时在可见和近红外区增加了新谱带，此谱带称为价间荷移跃迁；② 当杂多化合物具有部分充填的 d 或 f 层的过渡金属离子 Z 时，在可见区将出现配位场谱带。根据这些谱带可以确定 Z 的位置、对称性和氧化态。

荷移跃迁光谱包括杂多化合物的特征光谱，对于 Keggin 结构的杂多化合物，有两种荷移跃迁：① $O_d \rightarrow M$；② $O_{b,c} \rightarrow M$。其中 $O_d \rightarrow M$ 间键是双键性质。所以荷移跃迁谱带出现在高能区，而桥氧→M 则出现在较低的能量区，是杂多化合物的特征光谱。当然，有关杂多化合物特征光谱产生也有不同观点。有人认为，O_d，$O_{b,c}$究竟是谁参与尚不能肯定。Kazanskii 认为，杂多化合物的最低荷移跃迁能量与桥氧$^{17}O_{b,c}$及端氧$^{17}O_d$ 的 NMR 化学位移都呈线性关系。

此外，当分子中有较 Mo、W 易得电子的金属离子 Z 时，可产生 O→Z 的荷移跃迁，其波长大于特征荷移跃迁波长。Pope 等对含 Mo、W、V 的杂多化合物（包括杂多蓝）的能量最低荷移跃迁光谱进行了研究，并得到一些经验公式。

目前，在杂多化合物最低荷移跃迁能量与其他性质的联系方面，也取得了一些结果，除了 Kazanskii 上述指出的$^{17}O_d$、$^{17}O_{b,c}$的 NMR 的化学位移，与最低荷移跃迁能量呈线性关系外，对于相同结构和电荷的杂多化合物，最低荷移跃迁能量与第一极谱半波电位也呈线性关系。此外，Baker 等人的研究指出，^{183}W NMR 的化学位移与最低荷移跃迁能量也呈线性关系。对于相同结构和相同电荷的杂多化合物，其最低荷移跃迁能量与极谱半波电位间有线性关系，是因为荷移跃迁过程实际是分子内部的氧化-还原过程，所以荷移跃迁能量与氧化还原性质可能有联系。笔者的实验结果表明，对于那些结构相同（如 PW_{12}）而电荷不同（如 SiW_{12}）的杂多化合物，荷移跃迁能量，也与第一半波电位 $E_{1/2}$呈线性关系。因此，荷移跃迁能量的高低，可用来比较杂多化合物的氧化性的强弱。同时发现，荷移跃迁能量随所用试剂不同有所区别。取代元素的数目、反荷离子对荷移跃迁能量均有影响。

6. 极谱

X_2Mo_{18}的极谱行为与 XM_{12}是相似的，见表 2-7。其规律也是很明显的，β-型比 α-型的 $E_{1/2}$值要正。但 2:18 与 1:12 系列比较：α-PMo_{12}的 $E_{1/2}$和还原电子数是 +0.36 (2)，+0.22 (2)，-0.01 (2) 和 -0.15 (2)，而 2:18 系列 P_2Mo_{18}杂多化合物的 $E_{1/2}$则要比 1:12 系列的更正。对 P_2W_{18}，β-型的还原电位也是比 α-型的还原电位更正些。这两种离子都比 α-PW_{12}更容易还原。$E_{1/2}$（α-P_2W_{18}）= +0.06，$E_{1/2}$（α-PW_{12}）= -0.02（相对于 SCE）。

表 2-7 $[X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$的极谱半波电位①

阴离子	$E_{1/2}$②			
α-P_2Mo_{18}	+0.46 (2)	+0.34 (2)	+0.16 (2)	-0.14 (4)
β-P_2Mo_{18}	+0.53 (2)	+0.41 (2)	+0.22 (2)	-0.07 (4)
α-As_2Mo_{18}	+0.48 (2)	+0.36 (2)	+0.19 (2)	-0.17 (4)
β-As_2Mo_{18}	+0.55 (2)	+0.43 (2)	+0.25 (2)	-0.10 (4)

① 旋转铂电极，$0.5mol \cdot L^{-1}$ HCl；② 相对于 SCE。

正像前面看到的，Dawson 结构的杂多化合物要比 Keggin 结构的杂多化合物的氧化-还原性强。在合成条件上，Dawson 结构的杂多化合物要比 Keggin 结构的化合物需要的温度高，pH 值高，时间长。那么，在光谱上与杂多化合物氧化-还原性是否有联系，笔者发现，O_b 键

的振动可反映氧化-还原性质。

$$\alpha\text{-PW}_{12}: E_{1/2}\quad -0.02,\ \nu_{O_b}^{IR}\quad 893\ \text{cm}^{-1};$$

$$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}: E_{1/2}\quad +0.06,\ \nu_{O_b}^{IR}\quad 916\ \text{cm}^{-1}。$$

从数据上看，α-P_2W_{18}的 $E_{1/2}$值要比 α-PW_{12}的更正，这时 α-P_2W_{18}的桥氧 O_b 的反对称伸缩振动频率也比 α-PW_{12}的要大。因此，可通过桥氧 O_b 数值的大小反映杂多化合物的氧化-还原性质。大家知道，$W-O_b-W$ 键在 Dawson 结构中近似于 180°。在结构上，存在两个三金属簇，两个六元环。因而对于桥氧 O_b 来说，可分两类：① 金属簇与六元环间；② 六元环之间。在这两类中，它们的 $W-O_b-W$ 键角不一样。六元环间 $W-O_b-W$ 键角 > 三金属簇与六元环间的 $W-O_b-W$ 键角，这一差别可反映在氧化-还原上，即两个极位的氧化-还原性要比赤道位的强，故在反应时极位的先被还原。

2.1.4 1:9 系列（Waugh 结构及 Keggin 衍生结构）

1:9 系列杂多化合物也是一类有重要意义的化合物。1953 年 Waugh[35] 首次合成了 $(NH_4)_6$ $[XMo_9O_{32}]$ ($X = Ni^{4+}$, Mn^{4+})。1960 年 Brown.D.H[36]报道了 1:9 BeW_9 的合成。70 年代以后，相继合成了以 P、Si、As 为杂原子的钼的杂多化合物和以 P、Si、As、Ge、Sb 为杂原子的钨的杂多化合物。1982 年又报道了 M_6 $[W_9M'O_{30}(OH)_2]\cdot 6H_2O$ ($M = Na^+$, K^+, NH_4^+, $M' = Fe^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+})。

对于杂多钼酸盐，其制法采用酸化、氧化法合成即

$$MoO_4^{2-} \xrightarrow[\text{②}Mn^{4+},\ S_2O_8^{2-},\ 90℃]{\text{①}H^+,\ pH4.5} [MnMo_9O_{32}]^{6-}$$

这是指合成 Waugh 结构化合物。对于杂原子是 P、Si 等的 1:9 化合物，一般称之为 Keggin 衍生结构杂多化合物。其制备可采用与 1:12 系列类似的方法，只是条件不同。如合成 1:12 A 系列杂多化合物时，需要强酸性、温度较低；而合成 1:9 系列化合物则在弱酸性中进行，温度要比 1:12 的高些。

对于含 W 的 1:9 系列杂多化合物：

$$\text{①}WO_4^{2-} + Be^{2+} \xrightarrow[90℃]{pH>3} BeW_9$$

②酸化法和水解酸化法可制得 β-SiW_9，β-GeW_9 和 α-SiW_9。$[AsW_9O_{33}]^{9-}$和$[SbW_9O_{33}]^{9-}$的盐已被证实。这些阴离子在 pH7.7～9 的范围内似乎是稳定的。用碱($pH>5$)处理$[XW_{12}O_{40}]^{4-}$($X = Si^{4+}$, Ge^{4+})溶液，一系列复杂水解反应随之发生，产生各种各样的缺位阴离子，XW_9 也包括其中。图 2-16 是钨硅酸盐和钨锗酸盐聚合、降解示意图。碱解 XW_{11} 可生成 XW_9，但由 XO_3^{2-} 与 WO_4^{2-} 制备则更方便。

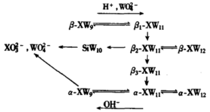


图 2-16 钨硅酸盐和钨锗酸盐

1982 年 Ortega[37]采用硅酸钠与钨酸钠反应，滴加盐酸，pH 控制在 8 ~ 8.5，剧烈搅拌，从而制得 β-SiW_9。在室温下，As_2O_3 与 WO_4^{2-} 作用，pH = 9，可制得 AsW_9。

1. 八面体配位的 Waugh 型结构

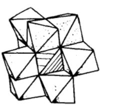


图 2-17 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 结构

实际上，具有 Waugh 结构的杂多阴离子很少，到目前为止仅有 $[Mn(IV)Mo_9O_{32}]^{6-}$ 的结构被确定。Waugh 等人最早确定了 $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}]\cdot 8H_2O$ 的结构，虽然当时仅研究了点强度数据，并没有得到原子坐标 Z 的数据，但同样确定了阴离子的结构，后来称之为 Waugh 型结构。图 2-17 示出了 $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ 阴离子结构。

这种结构可以认为是从假想的 Anderson(1:6 系列)物种 $Mn^{IV}Mo_6$ 中除去三个交替 MoO_6 八面体，并将三个八面体 MO_6 分别置于 $MnMo_3$ 单元的上面和下面，所得结构呈 D_3 对称性。其铵盐晶体往往采取右手和左手型两种异构体，它的圆二色性光谱已经测定[38]，但是在溶液中拆分这种配合物未获成功[39]。Horst 等人重新测定了 $(NH_4)_6[Mn(IV)Mo_9O_{32}]\cdot 6H_2O$ 和 $(NH_4)_6[Ni(IV)Mo_9O_{32}]\cdot 6H_2O$ 的晶体结构，并且比较了它们之间在结构和电子光谱上的差别。Mn－O 键长(0.1897(3)nm)稍微大于 Ni－O 键长(0.1872(2)nm)。低温极化电子光谱的测定结果表明，$[Mn(IV)Mo_9O_{32}]^{6-}$ 的配体场分裂参数 $\Delta = 22500\ cm^{-1}$，它的$^4T_2$ 激发态显示出一个很小的三重分裂。Rocah 参数 B 值小于自由离子的 B 值，意味着在 $Mn^{IV}-O$ 键上有更大的共价性。$[Ni(IV)Mo_9O_{32}]^{6-}$ 的配体场分裂参数 $\Delta \approx 21000\ cm^{-1}$。

2. 衍生于 Keggin 结构的 1:9 系列杂多酸（盐）

1:9 系列杂多化合物，属于不饱和系列杂多化合物（1:12，2:18 系列为饱和系列杂多化合物），这里讨论的杂原子是 P、Si、Ge、As 等，而不是 Mn^{4+} 和 Ni^{4+}。这种 Keggin 衍生结构的杂多化合物，具有 4 种异构体，即 A-α，β 和 B-α，β 也有用 α-A，α-B，β-A，β-B 表示，看图 2-18。

从图 2-18 中可见，A-α 是从 1:12 系列 Keggin 结构的 α-XM_{12}中，除去由共角八面体所构成的 M_3 基，即在三个相邻的三金属簇中各除去一个八面体而得；而 B-α 型，是除去三个来自共边的八面体所构成的 M_3 基，即除去的三个八面体来自一个三金属簇。A-β 型、B-β 型也是一样，是从 1:12 系列 Keggin 结构的 β-XM_{12} 中除去由共角或共边的三个八面体所构成的 M_3 基而成。

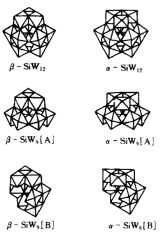


图 2-18 A-α，B-α，A-β，B-β-XM_9 多面体图

(1) XW_9O_{34}系列

在 pH > 8 的水溶液中，碱解 α-XW_{11}和 β-XW_{11}，可分别生成 α-XW_9 和 β-XW_9 阴离子。Hervé 等人在 1977 年报道了直接由 XO_3^{2-} 和 WO_4^{2-} 制备 α-XW_9 和 β-XW_9 的方法，这个方法至今一直被采用。β-$Na_9HSiW_9O_{34}\cdot 23H_2O$ 的晶体结构已见报道[43]，其阴离子结构为 β-A-型异构体。这个结构有一个值得注意的特点是，阴离子以桥连钠离子连接而成，以中心对称的离子对形式存在，说明溶液中发生了阴离子与钠离子的缔合。瞿伦玉[40]等人由 α-SiW_9 出发，合成了 α-$K_3H_4[SiW_9Al_3(H_2O)_3O_{37}]$ 并测定了晶体结构。此

外，还报道了 α-K_3H_4 [$GeW_9V_3O_{40}$] ·$11H_2O$ 的晶体结构，GeW_9 为 A-α-型。

已有关于 PW_9 和 AsW_9 合成的报道，但尚需进一步核实。Tourné 等报道了 $K_{9-n}H_nXW_9O_{34}\cdot \sim 2H_2O$($n\leqslant 0.5$, X = P, As)的合成。Massart 等报道了 β-$Na_8HPW_9O_{34}\cdot 24H_2O$ 的合成。它与 Co^{2+} 反应可生成[$Co_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2$]$^{10-}$的盐，其中 PW_9 单元是 B-α 型异构体。由于起始反应物是 β-PW_9，而最终却生成了 B-α-型，所以，在 β-PW_9 和 Co^{2+} 反应生成[$Co_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2$]$^{10-}$的过程中，肯定涉及到 PW_9(B－β→B－α，或 A－β→ B－α)的结构重排。Contant 等报道了 α-和 β-XW_9(X = P, As)两者的极谱。α、β-PW_9 和 α、β-AsW_9 的极谱数据见表 2-8。

表 2-8 PW_9 和 AsW_9 阴离子的极谱半波电位①

阴离子	$E_{1/2}^{②}$(电子数)		阴离子	$E_{1/2}^{②}$(电子数)	
α-PW_9	−0.79(4)		α-AsW_9	−0.83(4)	
β-PW_9	−0.80(2)	−0.89(2)	β-AsW_9	−0.80(2)	−0.90(2)

① 滴汞电极；1.0mol·L^{-1}醋酸钠/醋酸，pH4.7；② 相对于 SCE。

α-和 β-两者在极谱上区别较大，α-型是 4 电子还原，而 β-体是 2 电子还原。SiW_9、GaW_9 与它们类似。α-SiW_9，$E_{1/2}$ = −0.78(4)，β-SiW_9，$E_{1/2}$ = −0.80(2)，−0.90(2)，α-GaW_9，$E_{1/2}$ = −0.81(4)，β-GaW_9，$E_{1/2}$ = −0.91(4)。

α-GaW_9 的合成，IR 和极谱测定已有报道。除了谱带位置和数量略有差别外，α-GaW_9 的 IR 基本上与 α-GaW_{12}的类似，表明 α-GaW_9 仍然保持缺位的 Keggin 结构骨架。极谱测定为 4 电子还原波。

β-GaW_9(即 Na_{10}[β-$GaW_9O_{34}H$]·$12H_2O$)由瞿伦玉等[42]合成。取 27 mL 0.6304 mol·L^{-1}的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液(0.0168 mol)，用 2 mol·L^{-1} NaOH 溶液调节，使溶液的 pH≈8.5，加入 6.2536 g $Na_2EDTA\cdot 2H_2O$ (0.0168 mol)，加热直至沉淀溶解，冷却后与含 40 g $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$(0.121 mol)的溶液(50 mol)混合、搅拌，用 6 mol·L^{-1} HNO_3 调 pH 为 8.4～8.6，反应 0.5 h 后加入约 1/4 体积的无水乙醇，继续搅拌至有油状物析出或生成白色粉末状沉淀。粉末抽滤后，用水、乙醇、乙醚洗涤，于水中重结晶。油状物放在冰箱中(～2℃)固化。

UV 光谱测定表明，β-GaW_9 的盐仅在 200nm 附近有 O_d－W 荷移跃迁，没有在 260 nm 附近的 O_b/O_c→W 荷移跃迁谱带。

IR 光谱中，α-GaW_9 和 β-GaW_9 的 ν_{as}(W－O_c－W)分裂为 3 个峰，ν_{as}(W－O_b－W)分裂为 2 个峰，这是由于结构中存在不等价的 O_b 和 O_c，使键角和键长不同所致。β-GaW_9 仍保持着 α-GaW_{12} Keggin 结构的基本吸收峰，说明 β-GaW_9 具有 Keggin 结构的基本骨架。由变温 IR 和溶解度试验，确定了 β-GaW_9 的热分解温度为 425.2℃。虽然 α-GaW_9 和 β-GaW_9 的电极反应都是 4 电子一步还原，但前者的 $E_{1/2}$大于后者，表明其 β-异构体比 α-异构体更难还原，这与 1:12 系列 β-异构体总比 α-异构体更易还原的规律不同。

(2) XMo_9O_{34}系列

Fournier 等报道了制备 [$HmXMo_9O_{34}$]$^{(10-m)-}$ (X = Si, Ge) 的铵盐[43]。该盐与 β-XW_9 有相似的地方，因为在 50%的水-二噁烷中酸化时，它们立即生成 β-XMo_{12}。向 XMo_9 盐中加入金属离子 M^{n+}时，若为二价的 Mn，Co，Ni 和 Zn，则生成已知的 $XMo_{11}MO_{40}$型化合物。与 Cu^{2+}反应时，生成 XMo_9Cu 或 XMo_8Cu。根据 X-射线研究，[$Cu_2(SiMo_9O_{33})_2$]$^{12-}$是一个具有

独特结构的二聚体[44]。这个配合物中 $SiMo_9$ 单元可从假想的 B-β-$SiMo_9$ 结构衍生得到，即把带有三个未共用顶点的"不稳定"的 MoO_6 八面体移到阴离子的对侧，在那里它能共用四个氧原子。这样得到的 $[SiMo_9O_{33}]^{8-}$ 碎片中，每个钼原子都带有两个处于顺位的短 Mo－O 键，这是 Mo（Ⅵ）常具有的一种结构特征。PMo_9 和 $AsMo_9$ 的盐类，可在酸性水溶液中结晶为酸式钠盐，如 $Na_3H_6PMo_9O_{34}\cdot 12H_2O$。X-射线和中子衍射证明该阴离子是 A-$\alpha$-$PMo_9$ 异构体[45]。PMo_9 和 $AsMo_9$ 的结构都已由大角 X-射线散射所证实[46]。在酸性溶液中，XMo_9（X = P，As）阴离子容易发生二聚：

$$2\ [XMo_9O_{31}\ (OH_2)_3]^{3-} \rightleftharpoons [X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-} + 6H_2O$$

在 PMo_9 中，三个水分子使环中六个 Mo 原子呈现非共面排列，无水分子相连的三个 Mo 原子比其他 Mo 原子向外偏离约 0.062nm。XMo_9 结构是手性的，二聚作用只能发生在相同的对映体之间。

(3) 由 XW_9 得到 XW_9M_3 系列化合物

缺位的 1:9 系列杂多阴离子 XW_9 具有很强的反应活性，在适当条件下，可与金属盐作用形成三取代型的 Keggin 结构阴离子 $XW_9M_3O_{40}^{n-}$。三个取代元素在 $XW_9M_3O_{40}^{n-}$ 中，以共角相连时为 A 型结构，以共边相连时为 B 型结构。α-$K_3H_4[SiW_9Al_3(H_2O)_3O_{37}]\cdot 7H_2O$ 的晶体结构已被报道[40]，其杂多阴离子为 A 型结构。它是由 α-SiW_9 和 $Al(NO_3)_3$ 在水溶液中混合后制备的。在 $[SiW_9Al_3(H_2O)_{37}]^{7-}$ 阴离子结构中，由于取代原子 Al 的引入，SiO_4 变成一个顶扁平的不规则四面体。刘景福等以 α-SiW_9 和 β-SiW_9 为原料，$Cr_3(CH_3COO)_6OCl\cdot 5H_2O$ 作为金属离子试剂，用离子交换法分别合成了 α-$K_4H_3[SiW_9O_{37}Cr_3(H_2O)_3]\cdot 7H_2O$ 和 β-$Cs_4H_3[SiW_9O_{37}Cr_3(H_2O)_3]\cdot 7H_2O$[47]。这两个化合物的 IR 基本相似，都显示出 Keggin 阴离子所具有的 $Si-O_a$，$W-O_d$，$W-O_b-W$ 和 $W-O_c-W$ 四种特征反对称伸缩振动。表明 α-和 β-SiW_9Cr_3 也具有 Keggin 结构，即 3 个 Cr^{3+} 占据 SiW_9 中 3 个空缺位置。FAB－负离子质谱测定结果指出，β-$[SiW_9O_{37}Cr_3(H_2O)_3]^{n-}$ 在溶液中主要以单体形式存在，仅有微量的二聚体。对 $[\beta$-$SiW_9O_{37}Al_3(H_2O)_3]^{n-}$ 质谱测定表明，β-SiW_9Al_3 阴离子在溶液中，主要以单体形式存在。α-和 β-SiW_9M_3（M = Ga^{3+}，In^{3+}）的合成已有报道。其 IR 和 UV 光谱都表明它们的阴离子具有 Keggin 结构。用极谱，循环伏安法研究了 α-和 β-SiW_9M_3（M = Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}）的氧化还原性质，发现 α-SiW_9M_3 出现一个极谱波，而 β-SiW_9M_3 出现 2 个极谱波，请见表 2-9。

表 2-9　α-和 β-SiW_9M_3 的极谱数据①

阴　离　子	$E_{1/2}$(还原电子数)②	阴　离　子	$E_{1/2}$(还原电子数)②
α-SiW_9Al_3	－0.78(4)	β-SiW_9Al_3	－0.78(2)，－0.90(2)
α-SiW_9Ga_3	－0.80(4)	β-SiW_9Ga_3	－0.78(2)，－0.89(2)
α-SiW_9In_3	－0.78(4)	β-SiW_9In_3	－0.78(2)，－0.88(2)

① 滴汞电极：1.0 $mol\cdot L^{-1}$ HAc-NaAc，pH4.7；② 相对于 SCE。

对极谱波的对数分析表明，α-SiW_9M_3 经历一个一步 4 电子的 W 还原过程，而 β-SiW_9M_3 则是二步 2 电子的 W 还原。α-和 β-SiW_9In_3 除有 W 的还原外，还存在 In 的还原。^{183}W NMR 已测定，$^2J_{W-O-W}$ 偶合常数都在 15～19 Hz，表明其阴离子均为 A 型结构。用 α-GeW_9 和 β-GeW_9 的钠盐为起始原料，已分别合成出均为红色晶体的化合物 α-$K_3H_4[GeW_9V_3O_{40}]\cdot 11H_2O$ 和 β-$K_3H_4[GeW_9V_3O_{40}]\cdot 8.5H_2O$，前者的晶体结构测定结果表明是 A－$\alpha$ 型的 GeW_9，填入三个钒原子后显示

出完整的 α-Keggin 结构。在 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ KCl-HCl 介质中,测定了 α-GeW_9V_3 和 β-GeW_9V_3 在不同 pH 值时的极谱,在 pH≤2 时,杂多阴离子中的钒原子进行 2 步 1 电子还原,并且这二种杂多阴离子的极谱半波电位 $E_{1/2}$随 pH 值增加呈线性负移。这表明 α-和 β-GeW_9V_3 的还原反应伴随着质子化过程。α-GaW_9M_3(M = Mo, V, Fe, Mn, Co, Ni)和 β-GaW_9Mn_3 的合成和光谱研究也有报道。虽然没有直接的结构证据,但从 IR 光谱和 UV 光谱与 GaW_{12}的相似性推测,α-和 β-GaW_9M_3 仍然具有相应的 α-和 β-Keggin 结构。

1:9 系列杂多化合物,通常溶解度较小,在室温下可从水溶液中得到固体盐。这些化合物在 70~100℃热水中全部溶解,利用这一性质可对这些化合物进行提纯。

关于它的酸碱稳定性:在水溶液中易水解、降解。在中性或微酸性溶液中,暗红色的 $[(NH_4)_6(Mn^{IV}Mo_9O_{32})\cdot 6H_2O]$和$[(NH_4)_6(Ni^{IV}Mo_9O_{32})\cdot 6H_2O]$可被碘化物、亚砷酸盐、草酸盐、亚硫酸盐还原,pH > 5 时易分解。但对于 XMo_9(X = P, Si, Ge, As)在pH≈5左右稳定,在较高 pH 下形成二聚物,在低 pH 下分解。总体看来,稳定存在的 pH 范围一般在微酸性至微碱性间。

2.1.5 1:6 系列(Anderson 结构)

1. 结构

由 Anderson 提出来的 1:6 系列杂多化合物,例如$[IMo_6O_{24}]^{5-}$杂多阴离子,通常称为"Anderson"结构。属于八面体杂原子结构类型,即杂原子也呈八面体。1974 年,Evans 确定了第一个具有 Anderson 结构的杂多阴离子$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$[48]。从而证实了 Anderson 结构的存在,见图 2-19。在水溶液中,由碲酸和钼酸盐的混合物产生了六钼碲酸盐$(NH_4)_6[Te^{VI}Mo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$。X-射线结构分析也确定了碲酸加合物$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot Te(OH)_6\cdot 7H_2O$ 的结构。此结构是一个八面体配位的碲原子,被在同一平面的以边共用的六个八面体 MoO_6 所围绕。Mo - Mo 键长和 Te - Mo 键长相同(0.330 nm),Mo - O 键长分别为:Mo - O (Mo - O - Te 桥联) = 0.230 nm;Mo - O (Mo - O - Mo 桥联) = 0.194 nm;Mo - O_d(端氧键) = 0.171 nm;Te - O = 0.194 nm;$Te(OH)_6$ 分子只通过 H 键的$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$阴离子相连。因此,杂多阴离子$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$具有 D_{3d}点群对称性。大多数已知的 Anderson 结构阴离子是钼酸盐,由于钼倾向于采取顺式双端基氧的配位方式,所以这类 XMo_6 盐(X = Mn, Co, Cu, Zn)不稳定,并且不好重结晶。但是,在大多数情况下,阴离子可以从 pH4~5 的水溶液中得到。Pertoff 由 X-射线方法确定了$[CrMo_6O_{24}H_6]^{3-}$中 Cr、Mo 和 O 原子的位置,从而证明这个阴离子具有 Anderson 结构。对于$[NiMo_6O_{24}H_6]^{4-}$、$[CrMo_6O_{24}H_6]^{3-}$和$[CoMo_6O_{24}H_6]^{3-}$阴离子,还有杂原子可以是 Fe^{3+}、Ga^{3+}……,即在杂多阴离子中都有 H_6,应注意这是 Anderson 结构的 B 系列。而 Anderson 结构的 A 系列有$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$和$[IMo_6O_{24}]^{5-}$。在 A 系列中,每个杂原子和 6 个氧原子形成八面体化合物。而在 B 系列中每个杂原子与 6 个 OH 基团形成八面体化合物。通过测定$[X^{III}Mo_6O_{24}H_6]^{3+}$(X = Al, Cr, Fe)阴离子的粉末盐的$^1H$ NMR 谱,发现有一条很窄的谱线,宽度为 4.5 高斯,归属为 —OH 基团的存在。这条谱线重叠在水的信号峰上(宽度为 12 高斯),该实验结果表明,这些 Anderson 型阴离子所形成的盐中存在着 —OH 基团。并且这个 —OH 基团与盐中的 H_2O 分子有直接的联系,从而协调阴离子电荷在 24 个氧原子上的合理分布,以保持 Anderson 结构阴离子的稳定。

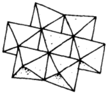


图 2-19 Anderson 结构(D_{3d})

在水溶液中,$X^{III}Mo_6$ 系列(X = Al, Ga, Cr, Fe, Rh)的 Anderson 型阴离子可能是二聚体结

构。但盐的冰点降低法及 X-射线分析证实是 1:6 结构。对这些阴离子已经进行了光谱及同位素交换的测定，在 pH = 2.5，0℃时，对于$[XMo_6O_{24}H_6]^{3-}$，当 X = Cr^{3+} 时，^{99}Mo 交换速率，$t_{1/2}$ = 35min；当 X = Fe^{3+} 时，$t_{1/2} \leq$ 1min。这些速度的差别归因于多阴离子结构易变性的不同。这种易变性是由 CrO_6 基团的配体场稳定化能所造成。根据^{18}O 交换的研究，多阴离子和$[Cr(H_2O)]^{3+}$之间的快速 Cr 交换(在 29.5℃，$t_{1/2}$ = 4.3 ~ 45min)涉及 MoO_4^{2-} 或 $HMoO_4^-$ 形式的钼的转移，而不是 Cr—O 键断裂。

室温下，Cr(Ⅲ)，Mn(Ⅱ)，Fe(Ⅲ)，Co(Ⅱ)，Co(Ⅲ)和 Ni(Ⅱ)的 Anderson 结构钼酸盐的磁数据已有报道。除了 Co(Ⅲ)外的所有化合物都是高自旋型。对于具有非质子化 Anderson 结构的$[XM_6O_{24}]^{n-}$型阴离子，与顺式 MoO_2 和 WO_2 基团的结构特点相一致，可以预料这种 Anderson 阴离子不能还原为杂多蓝。对几个$[XMo_6O_{24}]^{n-}$型阴离子的电化学研究已经揭示，只有不可逆的氧化还原过程，这个过程表明还原物种已经分解。

现将 Anderson 结构阴离子的分子结构数据列在表 2-10 中。

表 2-10　Anderson 结构阴离子的分子结构数据/nm

阴　离　子	M－O_a	M－O_b	M－O_c	X-O	M···M
$[TeO_6M_6O_{18}]^{6-}$	0.171	0.194	0.229	0.193	0.329
$[IO_6Mo_6O_{18}]^{5-}$	0.171	0.192	0.234	0.189	0.331
$[Cr^{III}(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	0.171	0.194	0.229	0.197	0.333
$[Ni^{II}(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$					0.330①
$[Ni^{VI}O_6W_6O_{18}]^{8-}$	0.178	0.196	0.215	0.198	0.321
$[Mn^{IV}O_6W_6O_{18}]^{8-}$	0.178	0.196	0.215	0.194	0.318
$[CoO_6I_3Co_3O_{18}H_{12}]^{3-}$	0.189② 0.195③	0.189	0.204② 0.189③	0.192	0.293

① 不确定度 ±0.05×10^{-10}m；② M = I；③ M = Co。

具有 Anderson 结构的杂多钼酸盐和杂多钨酸盐，列在表 2-11 中。

表 2-11　具有 Anderson 结构的杂多钼酸盐和杂多钨酸盐

$[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X = Mn(Ⅱ)，Fe(Ⅱ)，Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)，Al(Ⅲ)，Ga(Ⅲ)，Cr(Ⅲ)，Fe(Ⅲ)，Co(Ⅲ)，Rh(Ⅲ)
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$	X = Ni(Ⅱ)
$[XO_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X = Te(Ⅵ)，I(Ⅶ)
$[XO_6W_6O_{18}]^{n-}$	X = Mn(Ⅳ)，Ni(Ⅳ)，Te(Ⅵ)，I(Ⅶ)

2. ^{17}O NMR

一些 Anderson 化合物的^{17}O NMR 有所报道，见表 2-12。

3. 红外光谱

表 2-13 列出了几个 Anderson 结构阴离子的可见和近红外区吸收光谱。从表 2-13 中可见，Anderson 阴离子的吸收峰强度都小于相应的水合离子的峰强度。IR 研究发现，当没有使反应温度至沸而制出的像含 Cu(Ⅱ)，Co(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)的化合物，并不是 Anderson 结构，其 IR 特征很类似于$[Mo_7O_{24}]^{6-}$阴离子，只是在 650 ~ 550 cm^{-1}范围内的谱带略有增宽，和在 900 cm^{-1}附近的谱带有约 10 cm^{-1}的蓝移。这些化合物不溶于水，也不能进行重结晶，加热它们的悬浮水溶液会导致化合物分解。这些化合物可能是$[x(H_2O)_{6-x}(Mo_7O_{27})]^{4-}$型 1:1 化合物。

表 2-12 某些 Anderson 阴离子的^{17}O NMR 化学位移①

阴离子	化学位移②		
	O—Mo	O—Mo_2	O—Mo_2X
$[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	833	378	③
$[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	833	382	③
$[IMo_6O_{24}]^{5-}$	825	387	255
$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$	807	383	180

① 钠盐，水溶液；② 相对于水，低场；③ 未观测到，可能因交换不完全。

表 2-13 某些 Anderson 结构杂多钼酸盐的可见及近红外光谱数据

化合物	$\lambda/\times10^{-3}cm^{-1}$		
$[Co(Ⅲ)Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$	16.5	24.2	
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	16.5	25.0	
$[Cr(Ⅲ)Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$	18.5	25.3	
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17.4	24.6	
$[Ni(Ⅱ)Mo_6O_{24}H_6]^{4-}$	9.3	13.7	15.6
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8.5	13.8	15.2
$[SiNiMo_{11}O_{40}H_2]^{6-}$	8.6	14.5	

对于混合型 Anderson 结构阴离子$[Ni(Ⅱ)Mo_{6-x}W_xO_{24}H_6]^{4-}$，曾经被认为是具有不同 x 值的杂多阴离子的混合物[49]。但是 Nomiya 等的 IR 光谱测定结果表明，$x=3$ 时杂多阴离子的 IR 光谱明显的不同于 $x=0$ 和 $x=6$ 的等摩尔混合物 IR 光谱，反映了 $x=3$ 的杂多阴离子是单一物种而不是混合物。另外 $x=0,1,3,5,6$ 时化合物的 MCD 谱也证实它们是单一物种而不是由不同化合物组成的混合物，因为它们的各自 MCD 谱峰位置是不同的。Nomiya 等人的研究，还发现了一个有趣的事实：在水溶液中，用 $S_2O_8^{2-}$ 离子氧化$[Ni(Ⅱ)Mo_6O_{24}H_6]^{4-}$离子，导致生成 Waugh 型杂多阴离子$[Ni(Ⅳ)Mo_9O_{32}]^{6-}$，在这个反应过程中，杂原子价态发生改变的同时，阴离子的结构也发生了转变。但是，如果用 $S_2O_8^{2-}$ 离子氧化$[Ni(Ⅱ)W_6O_{24}H_6]^{4-}$，将得到分解后的混合物，没有任何杂多阴离子生成。从上述事实可看出，与 Keggin 结构相比较，Anderson 结构是热力学更不稳定的，因为 Keggin 结构阴离子可以通过化学氧化改变杂原子价态，而自身结构仍然被保持，例如，$[Co(Ⅱ)W_{12}O_{40}]^{6-}\longrightarrow[Co(Ⅲ)W_{12}O_{40}]^{5-}$。

Robl 等从水溶液中培养出 $Cs_6[TeMo_6O_{24}]\cdot2Te(OH)_2\cdot4H_2O$ 单晶，进行了 X-射线结构测定。结果表明，$Te(OH)_6$ 分子和$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$离子之间以 H 键相连，无限地重复形成长键，并且在邻近的 $Te(OH)_6$ 分子之间也由 H 键相连，由此形成这些长键无限地以二维空间排列。H 键的键长在 0.2594(5)～0.2674(6)nm 范围内。

4. Anderson 结构杂多酸(盐)合成方法

① 第一种方法用于合成$[XM_6O_{24}]^{n-}$型阴离子(被称为 A 型)，这种阴离子中的氧原子是非质子化的。以合成 $Na_xK_{8-x}[Ni(Ⅳ)W_6O_{24}]\cdot nH_2O$ 为例，将 20g $Na_2WO_4\cdot2H_2O$ 溶于 100ml 水中后，加热至沸，再将 2.6g $NiSO_4\cdot6H_2O$ 溶于 10ml 水中后，慢慢地加入到沸腾的 Na_2WO_4 水溶液中。然后将 5.4 g $K_2S_2O_8$ 固体粉末加入其中，此溶液保持沸腾约 15min，不时地向溶液中加些水。反应结束后，将混合物溶液倒入等量的热水中，在蒸气浴上使溶液保持 80℃下持续约半小时。将形成的黑色晶体过滤出来，然后水洗、干燥，得到约 2.5g 产品。这个化合物仅微溶于水，在大多数溶剂中不溶。

② 用于合成$[XM_6O_{24}H_6]^{n-}$型阴离子(被称为B型)。这种阴离子中有6个质子化的原子。以合成$(NH_4)_3[X(Ⅲ)Mo_6O_{24}H_6]\cdot7H_2O$ (X = Cr, Al, Fe)为例,将5g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$溶于80 ml水中后加热至沸,然后向其中加入$3.1\times10^{-3}$mol的硫酸铬水溶液20 ml,进一步将混合液在蒸气浴上蒸发浓缩,趁热过滤,滤液冷却后析出紫红色$(NH_4)_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot7H_2O$晶体。如果要合成$(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6]\cdot7H_2O$,必须先将4.2g $CoSO_4\cdot7H_2O$溶于30 ml水,再加入2g H_2O_2(30%)溶液,然后将此混合液加入到260 ml已沸腾的$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$溶液中(0.09 mol·L^{-1})。经蒸发浓缩、过滤、冷却后析出蓝绿色晶体。对于含有二价金属离子(Ni, Zn, Co和Mn)的Anderson结构B型杂多钼酸盐的合成方法,最早是由Laginestra等人报道。其中指出制备时不必将溶液加热至沸。但后来Nomiya等人的实验结果表明,含Ni(Ⅱ)和Zn(Ⅱ)的Anderson结构B型杂多钼酸盐实际上是在沸腾溶液的条件下制得的。将5g $(NH_4)_6Mo_6O_{24}\cdot4H_2O$溶于80 ml水中后,加热至沸,然后向其中加入溶有1g $ZnSO_4\cdot7H_2O$的水溶液20 ml,最后即得到无色的$(NH_4)_4[ZnMo_6O_{24}H_6]\cdot5H_2O$晶体,它在水中易溶。如果要制得含Cu(Ⅱ)的B型杂多钼酸盐,除了采用上述方法外,还要向滤液中加入过量的乙腈,得到的浅蓝色固体不溶于水,受热易分解。

③ 第三种方法用于合成混合型的Anderson结构杂多酸盐。以合成$(NH_4)_4[NiMo_4W_2O_{24}H_6]\cdot5H_2O$为例,按照Mo:W = 2:1的摩尔比,将相应质量的MoO_3和$Na_2WO_4\cdot2H_2O$溶于水中,加热至沸后,慢慢滴加$NiSO_4$水溶液,经蒸发,过滤、冷却后即得到产品。

Nomiya等人对先前报道的Anderson结构杂多酸盐合成方法,进行了新的研究和改进,并且对一系列的Anderson结构杂多酸盐进行了电子光谱、IR光谱和磁性圆二色散谱测定。在Anderson结构阴离子中,每个杂原子和6个氧原子形成八面体配合物(A型)或和6个OH基团形成八面体配合物(B型)。B型阴离子的可见区电子光谱可以和相应杂原子的6水合离子的电子光谱进行比较。

2.1.6 1:11系列及(1:11)$_2$双系列杂多化合物

1:11系列杂多化合物,是由法国科学家Souchay最先发现的,他在碱化饱和型的Keggin结构$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$杂多阴离子时,制得了不饱和型的1:11系列杂多阴离子:

$$[PW_{12}O_{40}]^{3-}+(5-x)OH^- \rightleftharpoons [H_xPW_{11}O_{39}]^{(n-x)-}+HWO_4^-+(2-x)H_2O$$

不饱和型杂多阴离子,又称缺位型杂多阴离子。上述的转化过程是在pH≈1.5时进行的,而$SiW_{12}\rightarrow SiW_{11}$,pH≈4.5。与$PW_{12}$相应的盐不同,$PW_{11}$的钾盐和铵盐是易溶的。$PW_{11}$的pH稳定范围在2~6之间。其结构请见图2-20。这些缺位衍生物,是从完整的Keggin结构中,除去一个八面体得到的。由于多面体之间共用氧原子,所以除去八面体,将失去一个化学计量的MO^{n+}基。单晶测定证明,11系列杂多阴离子仍保持基本的Keggin结构。当失去其中的一个MO基团,就出现了一个空缺M的位置。这是迄今为止数量最多用途最广泛的一类缺位型多阴离子。它是一类最重要的多阴离子配体,起着五齿配体的作用,见表2-14。

当其他金属离子进入上述空缺位置时,就形成了三元杂多化合物。阴离子通式一般为$[ZXM_{11}O_{40}H_2]^{n-}$(X为杂原子,Z为取代W、Mo的金属离子,M为Mo和W),简写为ZXM_{11}。对于取代Mo,W的金属离子Z来说,当Z直径与空缺大小相近时,则形成1:1的ZXM_{11}型化合物(即Z:XM_{11} = 1:1),XM_{11}多阴离子起着五齿配体的作用,第六个配位的位置为水占据。当Z的直径较大时,例如,Ln^{3+}($Y_{Ln^{3+}}$ = 96~100pm,$Y_{W^{6+}}$ = 62pm),便形成

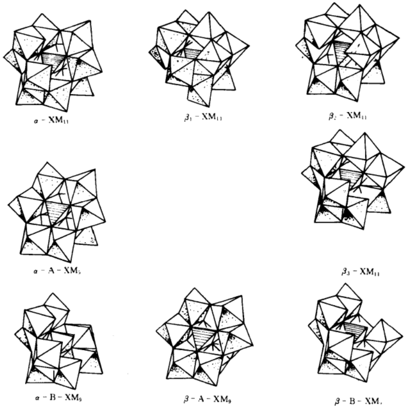


图 2-20 从 α-和 β-$XM_{12}O_{40}$（Keggin）阴离子中，除去一个 MO_6 八面体或三个相邻 MO_6 八面体构成的一个三角基而得到的缺位结构；除去由共角或共边的八面体所构成的 M_3 基分别得到 A-和 B-型 XM_9 结构

表 2-14 缺位型 1:11 系列多阴离子配体①

多阴离子	X	异构体
$[XW_{11}O_{39}]^{n-}$	P, As	α
	Si, Ge	α, $β_1$, $β_2$, $β_3$
	B	h②
	Al, Ga, Fe（Ⅲ）, Co（Ⅲ）	α③
	Co（Ⅱ）, Zn（Ⅱ）, H_2	α④
	Sb（Ⅲ）, Bi（Ⅲ）	—⑤
$[XMo_{11}O_{39}]^{n-}$	P, As, Si, Ge	α

① 这些物种的络合物已异构化了；② 游离配体具有现仍未知的 h-结构，络合物似乎包含 α 型；③ 在所有情况下，α-结构并未证实，但认为很可能；④ 尚不清楚游离配体；⑤ 真正结构尚不清楚。

Z $(XM_{11})_2$ 型化合物。此时，Z:XM_{11} = 1:2，多阴离子起着四齿配体的作用，而第六个配位位置可被不同的配体 L 占据，请见表 2-15。

表 2-15 在 $(XM_{11})ZL$ 和 $(X_2M_{17})ZL$ 络合物[a]中观察到的杂原子和端基配体①

配体，L	杂原子，Z
O^{2-}	$W^{6+/5+}$，$Mo^{6+/5+}$，$V^{5+/4+}$ Ti^{4+}，Sn^{4+}，Nb^{5+}，Rh^{3+} Ge^{4+}，$Re^{7+/6+/5+}$，Sb^{5+}
H_2O②	V^{3+}，Cr^{3+}，$Mn^{2+/3+}$，$Fe^{2+/3+}$ $Co^{2+/3+}$，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+} Al^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Tl^{3+}，Rh^{3+} $Ru^{3+/4+}$
N^{3-}	Os^{6+}
NO	$Ru^{2+/3+}$
NH_3，NCS^-，NO_2^-，N_3^-， CN^-，吡啶③， 吡嗪，硫脲	$Co^{2+/3+}$，Fe^{3+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}④
$Fe(CN)_6^{4-}$，SO_3^{2-}	Fe^{3+}

① 本表不包括 ZL 代表有机金属部分的络合物；② 在一些情况下，p*K* 是如此稳定以致羟基金属衍生物可分离；③ 非取代的，2-和 4-甲基，3-氰基；④ 不是所有金属-配体结合。

这样，相当大的一批此种类型的杂多化合物被制备出来[14,50~56]，而且对促成多酸化学今天丰富多采的局面起着重要作用。最早的 ZXM_{11}是 1966 年由美国乔治城大学化学系 Baker LCM 教授等合成出来的。这里面我们应指出，一般将 X 称为第一杂原子，将 Z 称为第二杂原子。在有些化合物中，同一元素既可作第一杂原子（四面体的），又可作第二杂原子（八面体的），诸如 Fe^{3+}，Co^{2+}，Zn^{2+}，Al^{3+}，Ga^{3+}等。

对于 $Z(XM_{11})_2$ 型杂多阴离子来讲，Z^{n+} 主要有：Ce^{4+}，Ce^{3+}，Pr^{3+}，Nd^{3+}，Sm^{3+}，Eu^{3+}，Ho^{3+}，Th^{4+}，U^{5+}，U^{4+}，Pr^{4+}，Tb^{4+}，Tb^{3+}，Pu^{4+}，Pu^{3+}，Am^{4+}，Am^{3+}，Cm^{3+}，Cf^{4+}，Cf^{3+}，La^{3+}，In^{3+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}（都指钨酸盐）。

1．ZXM_{11}和 $Z(XM_{11})_2$ 的 IR 和 Raman 谱

大家知道 Keggin 结构 XM_{12}杂多化合物有 4 种类型的氧原子：O_a，O_d，O_b 和 O_c。ZXM_{11}杂多阴离子的对称性，由于 Z 替换了 M，从而由 Td 降为 Cs，但 Keggin 结构的骨架未遭破坏，依然存在 Keggin 结构的特征谱带，见表 2-16。

表 2-16 XM_{12}，XM_{11}和 ZXM_{11} （X = Si，M = W，Z = Ni）的 IR 谱 Raman 谱/ cm^{-1}

多阴离子	$\nu(W-O_d)$，R	$\nu_{as}(W-O_d)$，IR	$\nu_{as}(X-O_a)$，IR	$\nu_{as}(W-O_b)$，IR	$\nu_{as}(W-O_c)$，IR
XM_{12}^{4-}	950	980	925	894	780
XM_{11}^{8-}	970	952	885	870	{797 725
ZXM_{11}^{6-}	977	958.6	904.1	894	783.8

目前，在 ZXM_{11}的 IR，Raman 谱中，似未发现 Z—O 键的振动谱带。但观察到在 ZPW_{11}的 IR 中，P—O_a 键的反对称伸缩谱振动带发生了分裂。对于$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$在 1080 cm^{-1}有一条尖锐谱带，而对于$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$中，这条谱带分裂为 1085 和 1040 cm^{-1}。

对于 ZXM_{11}，其 IR 谱有如下规律。

① XM_{12}中的 W—O_d，X—O_a 在形成 ZXM_{11}后有所降低（指反对称伸缩振动频率），这是由于

阴离子负电荷增加所致。

② 对于负电荷相同的 $Z^{(\text{II})}$阴离子来说，$W-O_d$ 的反对称伸缩振动频率，随 $Z^{(\text{II})}$的不同，振动频率有如下的变化规律：

$$Ni^{(\text{II})} > Co^{(\text{II})} > Zn^{(\text{II})} > Mn^{(\text{II})} > Cd^{(\text{II})}$$

这与电负性顺序是一致的，可能是由于过渡元素对氧原子的极化程度不同引起的。

③ 可以看到，$W-O_b-W$，$W-O_c-W$ 键在 $XM_{12} \rightarrow XM_{11}$($X = Si$, $M = W$)转化后，变化很明显，但当 XM_{11}与 Z 结合后，吸收峰基本上出现在原来位置附近，结构有所复原，例如，SiW_{12}的 $\nu_{as} = 894\ cm^{-1}$，而 SiW_{11}^{8-} 为 870 cm^{-1}，但形成 $NiSiW_{11}^{6-}$ 后却变了 894 cm^{-1}。

对 $Z(XM_{11})_2$($Z = Ln$, $M = W$, $X = As$)其 IR 谱的规律与 ZXM_{11}不同。

① 在 XM_{12}中，不同键的反对称振动伸缩频率，在形成 $Z(XM_{11})_2$ 后，都有所降低，这是基于阴离子负电荷增加引起的。

② $Z(XM_{11})_2$ 的 $W-O_c-W$，有报道说发生了分裂，像 $Ln(AsW_{11})_2$ 分裂为 2 个峰。而 La$(GeW_{11})_2$ 分裂为三个，$W-O_b-W$ 未分裂。$W-O_c-W$ 的分裂说明，

结构单元已被破坏，其振动模式的对称性降低，即镧系元素与之配位后，未能使结构复原，Ln^{3+}离子只是与两个 O_c 原子和两个 O_b 原子配位结合，而并没有占据到 W 原子的位置上，这是 ZXM_{11}与 $X(XM_{11})_2$ 光谱的明显区别。

2. 紫外光谱

前面说过，多酸化合物在紫外区大都有较强的吸收。ZXM_{11}和 $Z(XM_{11})_2$ 的 UV 谱一般都有两个较强的吸收峰($\varepsilon_{max} \approx 10^4$)，这两个强吸收跃迁能量较高，应为 $O \rightarrow M$ 的荷移跃迁谱。表 2-17 为锗化合物的紫外光谱数据。

表 2-17 锗杂多化合物的 UV 谱数据/nm

GeW_{12}	203.0	264.8	GeW_{12}	203.0	264.8
$La(GeW_{11})_2$	195.2	251.0	$Pr(GeW_{11})_2$	198.6	251.0
$Ce(GeW_{11})_2$	205.8	251.2	$Sm(GeW_{11})_2$	197.5	250.5

由表 2-17 可见，$Ln(GeW_{11})_2$ 的两个吸收峰位于 200 nm 和 251 nm 附近。当由 GeW_{12}变为 $Ln(GeW_{11})_2$ 后，紫外最大吸收向短波长方向移动。我们可以从体系的电荷增加效应考虑。当较低能级的 $d\pi$ 轨道(M)电子密度增加时，$p\pi$ 电子跃迁到较高能级 $d\pi$ 轨道的几率就要增大，所吸收的能量就将增加。这从 X 光电子能谱的实验数据也可得到印证，在 $Ln(GeW_{11})_2$ 中，W 原子的电子密度较 GeW_{12}增大，即 W 原子的最低未占 $d\pi$ 轨道能级已升高，这样由 $p\pi \rightarrow d\pi$ 跃迁引起的紫外吸收谱带在 $Ln(XM_{11})_2$ 中较在 XM_{12}中向短波长(高能量)方向移动。

3. 光电子能谱

化合物由 XM_{12}转变成 ZXM_{11}或 $Z(XM_{11})_2$ 后，体系内层电子运动的变化可以在光电子能谱中反映出来(见表 2-18)。

从中可见，与 SiW_{11}相比，$ZSiW_{11}$的 $W_{4d5/2}$和 $O_{1s1/2}$内层电子结合能平均变化 0.2eV 左右。这反映杂多阴离子的负电荷，是平均分布在 O 和 W 上的。过渡金属元素 $Z_{2p3/2}$结合能，与其金属硫酸盐相比，均有不同程度的降低。这种降低可能包括两方面因素：①整个杂多阴离子负

表 2-18 ZXM_{11}的光电子能谱数据/eV

化合物	$Z_{2p\frac{3}{2}}$	$W_{4d\,5/2}$	$O_{1s\,1/2}$
$ZnSiW_{11}$	1022.6	247.8	531.0
$NiSiW_{11}$	856.5	247.7	530.9
$CoSiW_{11}$	781.8	247.8	531.0
$FeSiW_{11}$	713.0	247.7	531.2
$MnSiW_{11}$	641.9	247.8	531.1
SiW_{11}		247.6	530.8
$ZnSO_4\cdot 7H_2O$	1024.1		
$NiSO_4\cdot 7H_2O$	858.0		
$CoSO_4\cdot 7H_2O$	783.6		
$Fe_2(SO_4)_3\cdot xH_2O$	713.9		
$MnSO_4\cdot H_2O$	642.9		

电荷的平均分布的贡献;② 过渡元素与氧键合的贡献。

在 $ZSiW_{11}$中,结合能的降低,反映在杂多阴离子中,过渡金属价层电子密度增大。这说明氧的价轨道与金属轨道有更大重叠,Z－O 键比 Z－OH_2 键的键合程度更大。

$Z(XM_{11})_2$(Z = Ln, X = As, M = W)的研究指出,$Z(XM_{11})_2$ 的内层电子结合能,较 XM_{12}有所降低,也反映电子主要分布在整个阴离子中,而不是仅分布在某个元素上。但 $O_{1s1/2}$谱峰不是很对称的,其中高结合能一侧略宽,说明阴离子中氧原子的化学环境不同。由于端氧 O_d 形成的 W－O_d 键键长小于钨桥氧键键长,所以,$O_{1s1/2}$结合能高的这部分氧原子一定是对应于端氧原子。

$Ln(AsW_{11})_2$ 的光电子能谱数据表明,在 La 和 O 原子间形成了典型的配位键,该键不是单独的 σ 键,而存在一定程度的反馈配键。

4. NMR 谱

有关 XM_{11}和 $Z(XM_{11})_2$ 的^{183}W NMR 和^{31}P NMR 都有报道,请见表 2-19。

表 2-19 XM_{11}和 $Z(XM_{11})_2$ 的 NMR 化学位移

阴离子	溶剂	$^{183}W\delta$ (强度比)	$^{31}P\delta$
α-$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$	D_2O	－102.0～－154.5(2:2:1:2:2:2)	
α-$[PW_{11}Ti(C_5H_5)O_{39}]^{4-}$	dmf	－76.6～－115.1(2:1:2:2:2:2)	
α-$[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$	D_2O	－100.9～－176.2(2:2:1:2:2:2)	
α-$[PW_{11}MoO_{40}]^{3-}$			－14.2
α-$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$			－10.4
α-$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$			－12.9
$[PW_{11}PbO_{39}]^{5-}$	D_2O	－74.2～－146.3(2:2:2:1:2:2)	
$[GeW_{11}Ga(OH)O_{39}]^{6-}$	D_2O	－37.2～－184.9(2:2:2:1:2:2)	
$[GaW_{11}Ge(OH)O_{39}]^{6-}$	D_2O	－51.6～－225.0(2:2:2:4:1:2)	
$[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$	D_2O	＋349,＋193,－114.8,－116.7,－141.5	
$[Ce(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$	D_2O	－105.8,－110.3,－116.6,－120.5, －138.0,－142.3,－152.3,－175.7	

从表 2-19 和其他实验可得出:

① ^{183}W NMR 谱充分证明,对 XM_{11}来讲,得到了 Cs 结构所预期的 6 个峰,说明是缺位结构;

② 当由 PW_{12}转变为 PW_{11}时,观察到了低场^{31}P 化学位移,这与因失去一个钨原子而引起

缺位阴离子中的 $P-O_{\pi}$ 键的轻微增强是一致的；

③ 在含有磷的 ^{31}P NMR 谱中，当引入顺磁性的 d 区阳离子，特别是 $Co^{(II)}$，$Ni^{(II)}$ 和 $Cu^{(II)}$ 时，会导致谱线明显偏移，由于未成对电子与磷核的空间偶极作用，引起化学位移微增，可得出经过 $Z-O_a-P$ 键电子密度直接转移的结论；

④ 当 Z 具有 f 电子时，例如 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 在 ^{31}P NMR 中，同样出现取决于空间偶极作用的较大的化学位移。$Ln(PMo_{11}O_{39})_2$ 的 ^{31}P NMR 研究表明，均给出一个峰，表明杂多化合物中，两个半单元是等同，两个磷原子属于磁等同核。

顺磁性的 $[Ce^{3+}(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ 的 ^{183}W 信号表明，阴离子具有对称平面。而在抗磁性的 $[Ce^{4+}(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 中，阴离子缺少对称面，缺位附近的 4 个 W 原子之一，具有不寻常的配位。

5. X-射线衍射

ZXM_{11} 型杂多化合物的钾盐和铵盐的 X-射线衍射结果表明，面间距和线强度的变化取决于金属离子的本性及其离子半径。各化合物的衍射峰位、数目及强度相近，说明其结构是相似的，但要了解，X-射线衍射给出的是杂多化合物的二级或三级结构数据，而不是单一的一级结构数据。表 2-20 总结了 α-Keggin 结构中比较重要的结构数据，这些数据是由 X-射线及中子衍射数据得到的。XM_{11} 与此有相似性，当然也有不同。

表 2-20 α-Keggin 阴离子 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ 平均结构数据/nm①

X	M	$X-O_a$	$M-O_a$	$M-O_d$	M···M	
P	W	0.153	0.244	0.170	0.341②	0.370③
P	Mo	0.154	0.243	0.166	0.341	0.370
Si	W	0.163	0.238	0.168	0.342	0.368
		0.164	0.235	0.171	0.338	0.368
Si	Mo	0.162	0.235	0.167	0.336	0.370
Ge	Mo	0.173	0.229	0.169	0.335	0.374
H_2	W	—	0.226	0.170	0.332	0.369
Co^{2+}	W, Co④	0.192	0.214	0.171	0.325	0.373

① 归化为 Td 对称性；② M_3 三金属簇内的共边 MO_6 八面体；③ M_3 三金属簇之间的共角 MO_6 八面体；④ 晶体学上无序；每个 M 位置上平均有 11/12W + 1/12Co。

α-ZXM_{11} 化合物的 X-射线研究，因 α-Keggin 结构的高度对称性而变得很困难。XM_{12} 阴离子的 K^+，NH_4^+ 盐常以立方或六方晶系空间群结晶，这意味着 ZXM_{11} 的混乱取向，例如，下列盐是同晶型的。

$K_4SiW_{12}O_{40}\cdot$约 $20H_2O$	$K_4PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}\cdot$约 $14H_2O$
$K_5BW_{12}O_{40}\cdot$约 $20H_2O$	$K_5SiW_{11}Ge(C_6H_5)O_{39}\cdot nH_2O$
$K_5PW_{11}V^{IV}O_{40}\cdot$约 $20H_2O$	$K_6BW_{11}Sn(n\text{-}C_4H_9)O_{39}\cdot nH_2O$

X-射线研究证实，对于 $Cs_{12}[U(\alpha\text{-}GeW_{11}O_{39})_2]\cdot 13\sim14H_2O$ 和 $K_{16}[Ce(\alpha_2\text{-}P_2W_{17}O_{61})_2]\cdot$约 $50H_2O$，在其结构中缺位阴离子为四齿配体。铀和铈离子被八配位于近四方反棱柱的氧原子的。这些化合物的缺位阴离子配体与完整的 Keggin 和 Dawson 结构相比几乎不发生畸变。

6. 极谱

这是在研究多阴离子中常采用的有效方法。由于它们的极谱图可用作指纹鉴定，对大量的氧化还原反应，极谱图都能提供重要信息。目前在鉴别异构体、杂多蓝的研究等方面更是必

不可少的研究方法。表 2-21 给出了钨硅缺位型的阴离子的半波电位。

表 2-21 SiW_{11}的极谱半波电位①

杂多阴离子	$E_{1/2}^{②}$(电子数)		杂多阴离子	$E_{1/2}^{②}$(电子数)	
α-SiW_{11}	-0.65(2)	-0.91(2)	β_2-SiW_{11}	-0.63(2)	-0.77(2)
β_1-SiW_{11}	-0.63(2)	-0.83(2)	β_3-SiW_{11}	-0.69(2)	-0.89(2)

① 滴汞电极;1.0mol·L⁻¹醋酸钠/醋酸 pH = 4.7; ② 相对于 SCE。

7. 制备

虽然 Souchay 在 1946 年就提出存在缺位阴离子 $GeMo_{11}$。但很久才分离出 α-$[HGeMo_{11}O_{39}]^{7-}$和$[SiMo_{11}O_{39}]^{8-}$的盐。虽然可以由 α-XMo_{12}降解制备 α-XMo_{11},但合成 XMo_{11}的最佳方法,还是由简单原料出发,在 0℃条件下进行。分离出的盐必须在低温下贮存,只有钼硅酸盐才可以重结晶。

XMo_{11}阴离子可与许多金属离子 M 反应,生成相当稳定的$[SiMo_{11}MO_{40}]^{n-}$等。加入 MoO_4^{2-}或单纯酸化时则生成 α-$[XMo_{12}O_{40}]$。

除 XW_{11}外,XW_{12}降解的其他物种,在溶液中似乎都是亚稳态,但通过调节 pH 值和温度等,可使分解反应和异构化反应减慢,从而使其盐结晶出来。

α-$K_8[SiW_{11}O_{39}]\cdot13H_2O$ 的制备,是向 $K_4SiW_{12}O_{40}$溶液中,加入 KOH 或 K_2CO_3 至 pH 约 4.5 降解得到。更方便的方法是可按化学计量酸化 SiO_3^{2-} 和 WO_4^{2-} 制备 SiW_{11}杂多化合物。PW_{12}降解可制备 PW_{11}(M_3PW_{12}的水溶液中加入 K_2CO_3 或$(NH_4)_2CO_3$)。也可以按化学计量酸化磷酸盐和钨酸盐制备 PW_{11}的钾盐和铵盐。

相应的化合物,α-$[AsW_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 α-$[AsW_{11}O_{39}]^{7-}$具有类似性质。但砷酸盐阴离子水解稳定性差,尤其是 AsW_{12}必须在水-有机溶剂中合成和研究,这是应该注意的。

在 pH ≈ 6.5 的硼酸盐和钨酸盐的混合溶液中,可容易地分离出 BW_{11} 的钾盐 $K_8HBW_{11}O_{39}\cdot17H_2O$。

综上,XZM_{11}和 $Z(XM_{11})_2$ 主要有以下合成方法。

① 金属离子 Z 在一定温度和 pH 条件下与 1:11 系列 XW_{11}直接反应。此法反应条件易于控制,产率较高,利于纯化。但对某些不能生成稳定的 11-杂多阴离子,则不能用此法合成。

通式为:
$$Z + XW_{11} \xrightarrow{T,pH} ZXM_{11} \text{或} Z(XM_{11})_2$$

② 将 WO_4^{2-} 调到一定 pH 值,之后加入 X(有时要比计量比高一些),在所得溶液中慢慢加入含 Z 的溶液。此法多适用于中心原子 X 为金属的 XW_{11}。

通式为:
$$WO_4^{2-} \xrightarrow{pH} \xrightarrow{X} \xrightarrow{Z} ZXM_{11} \text{或} Z(XM_{11})_2$$

③ 在一定温度下,将 X 或 XO_4 与含 Z 的混合液加至 MO_4^{2-} 溶液中,然后调 pH 至一定值,结果 XM_{11}在体系中形成后,立即与已经存在于溶液中的 Z 反应。此法特别适于、XM_{11}不稳定的诸如 XMo_{11}或 TiW_{11}。

通式为:
$$X(XO_4), Z, MO_4^{2-} \xrightarrow{pH} ZXM_{11} \text{或} Z(XM_{11})_2$$

④ 交换法,即以 ZXM_{11}为原料,在一定温度和一定的 pH 时与 Z′进行交换反应。此法适用

于 X = Zn, Co 等的 ZXW_{11}的合成。

$$ZXW_{11} + Z' \rightleftharpoons Z'XW_{11} + Z$$

⑤ 对含稀土的杂多阴离子制备。在一定温度和 pH 范围内,将 XO_4^{n-} 和 WO_4^{2-} 按化学计量比混合,酸化制备 XW_{11}(X = B 时,需稍过量),再加入 Ln^{3+} 与之反应,这种方法对 11-系列各种不饱和配体都适用,更适合于制备 BW_{11}和 AsW_{11}。

通式为:
$$XO_4^{n-} + WO_4^{2-} \xrightarrow{pH} \xrightarrow{Ln^{3+}} Ln(XW_{11})_2$$

也可以在 XM_{12}中加浓 $Ln(NO_3)_3$ 或 $LnCl_3$,在 pH≈7 时,在较高温度下(70 ~ 90℃)搅拌至不饱和化合物溶解,冷却至 5℃,析出晶体,热水重结晶。但此法不适于制备 BW_{11}, AsW_{11} 和 ZnW_{11}。

通式为:
$$XM_{12} \xrightarrow{Ln^{3+}} \xrightarrow{pH} Ln(XM_{11})_2$$

2.1.7 2:17 系列及$(2:17)_2$双系列杂多化合物

1. 合成

2:17 缺位型杂多化合物,可通过降解饱和型 2:18 系列杂多化合物得到:

$$\alpha\text{-}[P_2W_{18}O_{62}]^{6-} \xrightarrow{OH^-} \alpha\text{-}[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$$

$[P_2W_{18}]^{6-}$的降解可生成很多物种,例如 P_2W_{16}, P_2W_{12}等,这主要决定于 pH 值。由于 X_2M_{17} (M = W, Mo)作为多齿配体具有较强的配位能力,在一定条件下与 Z(金属离子)可迅速反应,分别形成 1:1、1:2 型杂多配合物,可用下式表示:

$$X_2M_{18} \xrightarrow{OH^-} X_2M_{17} \xrightarrow{Z} \begin{cases} ZX_2M_{17} \\ Z(X_2M_{17})_2 \end{cases}$$

大量的实验结果表明,Z 的直径大小决定产物的类型。当 Z 的直径与空穴相当时,Z 可进入空穴内部形成 1:1 型杂多化合物;当 Z 的直径比空穴大时,则不能进入空穴内部,可形成1:2 型杂多化合物。1:1 型中的 Z 主要是过渡金属、主族金属离子。而 1:2 型中的 Z 主要是三、四价镧系、锕系金属离子(例如, $Ce^{4+/3+}$, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Th^{4+}, $U^{5+/4+}$, Pr^{4+}, $Tb^{4+/3+}$, $Pu^{4+/3+}$, Np^{4+}, $Am^{4+/3+}$, $Cm^{3+/4+}$, $Cf^{4+/3+}$, La^{3+})。1:1 型中的 Z 可以有 $Mn^{3+/2+}$, $Co^{3+/2+}$, Ni^{4+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, $V^{5+/4+}$, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}, Rh^{3+}, Ge^{4+}, $Re^{7+/6+/5+}$, Sb^{5+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Fe^{3+} 等。

以钨酸盐为例,主要有以下合成方法。

① 从 2:18 饱和系列出发,用醋酸盐或碳酸盐(通常为 KAc 或 K_2CO_3)调 pH 值至弱酸性或近中性(pH > 6),使 X_2M_{18}部分降解产生配体 X_2M_{17},再加入 Z,使两者在加热回流下反应生成相应的产物。

$$X_2W_{18} \xrightarrow[pH>6]{KAc} X_2W_{17} \xrightarrow[\triangle,\text{回流}]{Z} \begin{cases} ZX_2W_{17} \\ Z(X_2W_{17})_2 \end{cases}$$

② 从 X_2W_{17}出发,配制成溶液或悬浊液,在一定条件下,直接与 Z 反应:

$$X_2W_{17} \xrightarrow[\text{pH 同上}]{Z,\,KAc} \begin{cases} ZX_2W_{17} \\ Z(X_2W_{17})_2 \end{cases}$$

③ X_2W_{18}与 Z 按比例混合，加热调 pH 值，使部分降解产物 X_2W_{17}与 Z 反应：

$$X_2W_{18},Z \xrightarrow{KAc} \begin{cases} ZX_2W_{17} \\ Z(X_2W_{17})_2 \end{cases}$$

上述方法中的分离与提纯，均采用冷却至 5℃以下或放置过夜析出晶体，再用热水重结晶三次，要得到相应的固体酸，可采用离子交换方法。

应注意的是，在 ZXM_{11}杂多化合物的制备过程中，经常采用的"将 XO_4^{n-} 与 MO_4^{n-}，Z 直接按比例混合"的方法，产生配体同 Z 反应生成产物。它不适用于 2:17 系列化合物的制备，这是因为此法不能直接产生配体 X_2W_{17}。

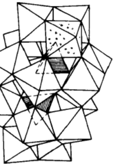


图 2-21　从极位去掉 1 个 MO_d 得 α_2-X_2M_{17}(带圆点的八面体可去掉)

ZX_2M_{17}型杂多化合物，最早由英国的 Malik 和 Weakley 报道[57]，$Z(X_2W_{17})_2$ 型则是 1971 年由 Peacock 和 Weakley 报道的[58]。之后不少国家的科学工作者包括我国多酸化学工作者都有不少工作，特别是在含 Mo 系列的 X_2Mo_{17}，ZX_2Mo_{17} 和 $Z(X_2Mo_{17})_2$[59~67]。该系列的杂多化合物，大多数是以钾盐形式被分离的，少数是以胍盐、烷基胺盐、铯盐形式被分离的。

2．结构

X_2M_{17}是从 X_2M_{18}去掉一个 MO_d 而得到的，其结构见图 2-21。从 α-X_2M_{18} 的"极位"去掉一个 MO，可得异构体 α_2-X_2M_{17}。从"赤道位"去掉一个 MO，所得产物为 $\alpha_1-X_2M_{17}$，两者在极谱和 IR 谱上有区别。

Z 进入缺位 X_2M_{17}的空穴内部形成 ZX_2M_{17}型杂多化合物。Z 进不到空穴内部时，形成 $Z(X_2M_{17})_2$ 型杂多化合物。前者，X_2M_{17}做为五齿配体，Z 为八面体六配位，第六个配位位置通常为 H_2O 或 OH^- 等单齿配体所占据。后者中，X_2M_{17}作为四齿配体与 Z 配位，X-O_a 中的 O_a 不参与同 Z 的键合，只是四个桥氧(2 个 O_b，2 个 O_c)参与同 Z 的键合。这样的两个配体配位后，形成夹角约为 80°的四方反棱柱型，见图 2-22。

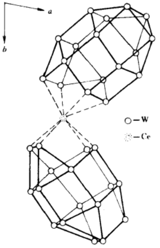


图 2-22　$K_{16}[Ce(P_2W_{17}O_{61})_2]$·约 $50H_2O$ 的结构

3．IR 谱

它们的 IR 谱，不像 Keggin 结构研究的多而透彻，迄今对低频区的谱带尚未给出令人满意的归属。这里以 As_2Mo_{17}为例，讨论 X_2M_{17} IR 谱的一些情况，见表 2-22，从表中数据可见，由 $H_6As_2Mo_{18}O_{62}$转化为 $As_2Mo_{17}O_{61}$后：

① 配原子 Mo 与桥氧 O_c 间化学键($Mo-O_c-Mo$)的反对称伸缩振动谱带发生分裂，表明 2:18 饱和结构发生了降解，形成了缺位结构的 $AsMo_{17}O_{61}^{10-}$，并且 $As_2Mo_{17}O_{61}^{10-}$ 中的空穴与"极位"三金属簇有关，即 $Mo-O_c-Mo$，O_c，O_c，Mo 结构单元部分被破坏，失去一个 $Mo-O_d$，形成缺位结构杂多化合物，这是缺位杂多化合物所具有的 IR 特性；

表 2-22 As_2MO_{17}的 IR 数据/cm^{-1}

杂多化合物	$\nu_{as}(Mo-O_d)$	$\nu_{as}(Mo-O_b-Mo)$	$\nu_{as}(As-O_a)$	$\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$
$H_6As_2Mo_{18}O_{62}$	950	874	852,842	756
$K_{10}As_2Mo_{17}O_{61}$	935	863	854,839	748,732

② 各 IR 振动频率均发生程度不同的红移可能是由杂多阴离子的负电荷的增加所引起的,因为增加了的负电荷可能填充在阴离子的反键分子轨道中,导致化学键强度削弱,振动频率下降;

③ $Mo-O_c-Mo$ 键的振动强度明显减弱,表明空穴形成后,阴离子发生变形,进而导致对称性降低。

对于 P_2Mo_{17},其 IR 谱:$K_{10}P_2Mo_{17}O_{61}\cdot15.9H_2O$,$\nu_{as}(P-O_a)$1074.6 cm^{-1},1041.4 cm^{-1},1003.0 cm^{-1};$\nu_{as}(M-O_d)$ 923.1 cm^{-1},901.4 cm^{-1};$\nu_{as}(Mo-O_b-Mo)$875.0 cm^{-1};$\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$ 815.9 cm^{-1},759 cm^{-1}。从 IR 数据看,2:17 的 P_2Mo_{17}与 2:18 的 P_2Mo_{18}比,发生了明显的红移,可能是由于形成空穴,整个阴离子电荷增加了 4 个单位,使阴离子内聚力降低,键的力常数减小所致。此外,空穴的形成使阴离子发生畸变,即离空穴远近不同,受到影响也不尽相同,因而导致某些谱带发生分裂。

4. UV 谱

在紫外区,均出现较强的特征吸收带($\varepsilon=10^4\sim10^5$)。通常被指认为 O→W 的电荷迁移(CT)吸收带。从分子轨道观点看,它们是发生在 $p\pi$-$d\pi$ 轨道间的电子跃迁过程。这是所有杂多阴离子的特性。当 Z 为过渡金属离子时,还出现较 O→W CT 谱带稍弱的 O→Z CT 带和更弱的 *d-d* 对称性禁阻的跃迁谱带。当 Z 为主族金属离子时,不出现 *d-d* 跃迁谱带,只出现 O→W CT谱带和尚未被公认的 Z→O 的 CT 带。当 Z 为镧系或锕系离子时,除存在 W←O CT 带外,还存在对称性禁阻的 *f-f* 跃迁谱带,但同 *d-d* 跃迁一样,有的被较强的 CT 谱带所掩盖。

以 $K_{10}As_2Mo_{17}O_{61}$为例,比较其与 $H_6As_2Mo_{18}O_{62}$分别在 210.8 nm 和 320.5 nm 处的紫外吸收谱带,$K_{10}As_2Mo_{17}O_{61}$的 UV 谱只在 209.8 nm 处出现一个吸收峰,320 nm 处的较弱吸收峰消失。这一事实可用具有 C_{4V}对称性的 MOL_5 型配合物的 MO(分子轨道)理论给予说明。即把 Dawson 结构及其衍生物的杂多阴离子中的 MO_6 结构单元看成不规则八面体,取其中之一作为研究的体系,并假定 MO_6 中的 M 是处于 C_{4V}对称性。因此,认为 Dawson 结构及其衍生物中的荷迁跃迁(CT)可分别归属为 $e\rightarrow e^*$(210 nm)和 $e\rightarrow b_2$(320 nm)的跃迁。前者跃迁能较大,且为对称性允许的跃迁,故最大吸收发生在短波方向,且吸收强度亦大。后者跃迁能低,故吸收发生在长波方向,从对称性看,为禁阻跃迁,但是,在 2:18 结构中,由于 MO_6 又不完全属于 C_{4V}对称性,因此,$e\rightarrow b_2$ 的跃迁又是禁阻放宽跃迁,故吸收强度很弱。而在 2:17 结构中,由于受空穴的影响,使 MO_6 更接近于 C_{4V}对称性。因此使 $e\rightarrow b_2$ 的跃迁完全属于对称性禁阻跃迁了,故 320 nm 处的吸收峰消失。这可能比较圆满地说明了 2:18 结构中的一强一弱,2:17 结构中的一强而无弱的 UV 谱的特点。

5. NMR 谱

α_2-$[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$的^{183}W 谱见图 2-23。

这是从“极位”失去一个 MO,得到的 α_2- $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$,它由九种不同对称性的钨原子组成,因而是 9 条线。除^{183}W NMR 外,还作了^{31}P NMR:α_1- $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$,$\delta=-9.0$,-13.1;而 α_2- $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$,$\delta=-7.1$,-13.6。

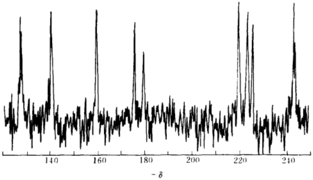


图 2-23 阴离子含九种不同对称性的钨原子的 α_2-$[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ 的^{183}W NMR 光谱

2.2 同多酸的结构化学

2.2.1 M_6O_{19}结构[1]（Lindqvist 结构）

$[Nb_6O_{19}]^{8-}$、$[Ta_6O_{19}]^{8-}$、$[Mo_6O_{19}]^{2-}$和 $[W_6O_{19}]^{2-}$是四个最重要的同多阴离子。其结构请见图 2-24。

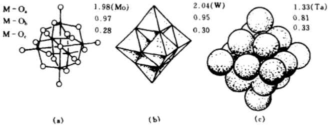


图 2-24 $[M_6O_{19}]^{n-}$的结构

(a) 传统的原子和键模型，小黑圆圈代表 M 原子；

(b) 配位多面体模型；(c) 空间堆积模型，小球代表紧密堆积的氧原子

表 2-23 是 $[M_6O_{19}]^{n-}$阴离子的平均键长（nm）。它们呈 Oh 对称性，下面介绍铌酸盐和钽酸盐结构数据。

表 2-23 $[M_6O_{19}]^{n-}$阴离子的平均键长/nm①

阴 离 子	$M-O_a$	$M-O_b$	$M-O_c$
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	0.168	0.193	0.232
$[W_6O_{19}]^{2-}$	0.169	0.192	0.233
$[V_2W_4O_{19}]^{4-}$②	0.170	0.190	0.232

① O_a 端基氧；O_b，桥连 OM_2 的氧；O_c，中心 OM_6 氧。

② 结晶学上无序，每个 M = 1/3V + 2/3W。

$[Nb_6O_{19}]^{8-}$的正盐和酸式盐，可从水溶液中结晶出来。Lindgvist 根据晶体 $Na_7HNb_6O_{19}\cdot16H_2O$ 提出了阴离子结构 $[Nb_6O_{19}]^{8-}$，但在此结构分析中没有测定氧的位置。Pope 根据

Nb－O键长与相关结构的 $[Mn(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$ 和 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ 中的相应键长类似，提出可能是：Nb－O（端基）～0.173～0.176nm，Nb－O（桥基）～0.195～0.210nm，Nb－O（中心）～0.24nm。多种测试方法表明，六铌酸钠和六铌酸钾是水溶液中的主要物种。六铌酸钾晶体的振动光谱，Nb－O（端基）的伸缩振动的力常数是 566～599 $N\cdot m^{-1}$。

$[Nb_6O_{19}]^{8-}$ 在溶液中是质子化的，质子化的位置在桥连氧上。正是这些氧原子，在 $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ 与过渡金属配位时，起给予体的作用。迄今，$(NMe_4)_6Nb_{10}O_{28}\cdot 6H_2O$ 和 $(NMe_4)_4Na_2Nb_{10}O_{28}\cdot 8H_2O\cdot 0.5MeOH$ 的结构已测定，$[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ 的结构是由十个共边的 NbO_6 八面体排列而成，八面体有些畸变。

对于 $K_8Ta_6O_{19}\cdot 16H_2O$ 溶液的光散射和超速离心测量表明，在溶液中唯一可检出的 Ta 离子是 $[TaO_{19}]^{8-}$。对 $K_4Na_2H_2Ta_6O_{19}\cdot 2H_2O$ 的结构测定，键长数据为：Ta－O（端基）0.1786～0.1817nm，Ta－O（桥基），0.1976～0.2012nm，Ta－O（中心），0.2256～0.2426nm。根据溶液的拉曼光谱等实验，七条线的每一条都可在固体中找到对应物，有力地支持了这样一个结论：相同的六钽酸根阴离子存在于晶体中，也存在于溶液中。在 pH 范围 10～13 以内，同多钽酸根阴离子质子化的趋势不明显，Ta－O 的 $d\pi$-$p\pi$ 结合将是很低的，因而可能不会强有力地结合质子。

2.2.2 钼酸盐[1]

钼酸盐的同多酸研究可能是一个比较深入和富有成果的课题。对于钼酸盐，当 pH > 8 时，Mo（Ⅵ）作为四面体阴离子（MoO_4^{2-}）存在于碱性溶液中。酸化时可生成多个物种，平衡建立的很快，其中单体和七聚体是主要物种，如表 2-24（pH = 6～8）。在酸性溶液中，有人认为 Mo_8 及 Mo_{36} 物种也存在。

表 2-24 同多钼酸盐水溶液的平衡数据①

反　应	log K	$\Delta H/4.18\times10^3 kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta S/4.18 J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
$MoO_4^{2-}+H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	3.89	14 ± 7	65 ± 23
$HMoO_4^-+H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$	3.61		
$7MoO_4^{2-}+8H^+ \rightleftharpoons [Mo_7O_{24}]^{6-}$	57.74	−56.0 ± 0.2	76 ± 1
$[Mo_7O_{24}]^{4-}+H^+ \rightleftharpoons [HMo_7O_{24}]^{5-}$	4.40	2.6 ± 0.3	29 ± 1
$[HMo_7O_{24}]^{5-}+H^+ \rightleftharpoons [H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$	3.54	0.8 ± 0.5	19 ± 2
$[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}+H^+ \rightleftharpoons [H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$	2.53	−0.6 ± 1.3	10 ± 4

① 25℃，3$mol\cdot L^{-1}$ $NaClO_4$。

由于质子化，引起配位数增大，所以有人提出经常书写的 H_2MoO_4 和 $HMoO_4^-$，其正确的写法应是：$[MoO_2(H_2O)(OH)_3]^-$，这也是考虑了 Mo（Ⅵ）化学中普遍存在顺式 MoO_2 单元的缘故。当钼酸钠溶液进一步酸化时（0.2～3.0 $mol\cdot L^{-1}H^+$），可生成 $HMoO_3^+$，MoO_2^{2+}，$[Mo_2O_5]^{2+}$ 和 $[HMo_2O_5]^+$ 等，可将它们的分子式写为 $[MoO_2(H_2O)_3(OH)]^+$、$[(H_2O)_3O_2MoOMoO_2(H_2O)_3]^{2+}$ 等。MoO_4^{2-} 和水之间的氧交换速率，在 25℃，pH = 12 时，其半衰期约为 2s。

当钼酸盐的浓度大于 $10^{-3}mol\cdot L^{-1}$，pH～5.5 时，水溶液中主要溶质物种是七钼酸盐（"仲钼酸盐"）阴离子 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$，或者是它的质子化形式。$[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 的存在已被溶液研究和晶体结构测定证实。

对于酸性较强的钼酸盐溶液，从中可离析出 $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$。在水溶液中存在

β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 物种一直是有争议的，但近期的拉曼和 X-射线散射研究，证实有 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 存在。

当酸化到 $H^+/MoO_4^{2-}\sim1.8$ 时，溶液中存在一种或多种相当大的多钼酸盐物种，从这种溶液中已分离了 $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$ 的钠盐、铵盐、钾盐和钡盐。

关于从非水溶液或混合溶剂中，除了可合成出 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$，α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 和 $[Mo_5O_{17}H]^{3-}$ 离子组成的化合物外，还有重钼酸盐阴离子。

Faches 和 Jahr 酸化钼酸盐溶液，将制得的沉淀的混合物，用丙酮重结晶后制得了 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 的四丁基铵盐，比较直接的方法是在二甲基甲酰胺中合成此盐。阴离子的结构与 $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ 的结构相同。

在乙腈的水溶液中，存在下列平衡：

$$7Mo_2O_7^{2-}+H_2O \rightleftharpoons 2Mo_5O_{17}H^{3-}+4MoO_4^{2-}$$

从中制得了 $[Mo_5O_{17}H]^{3-}$ 的四丁基铵盐，此化合物在溶液中不稳定，在乙腈和 1，2-氯乙烷中转化为 $Mo_2O_7^{2-}$ 和 $[Mo_8O_{26}]^{4-}$。上述讨论的是钼酸盐的溶液化学。

关于晶体结构，从水溶液或非水溶液中，可离析出的同多钼酸盐阴离子，凡结构已表征过的，见表 2-25。

表 2-25　从溶液中分离的同多钼酸盐

酸　度	分　子　式	结　构	酸　度	分　子　式	结　构
0	MoO_4^{2-}	四面体	1.33	$([MO_3O_{10}^{2-}])_\infty$	已测定
1.00	$[Mo_2O_7]^{2-}$	双四面体	1.40	$[Mo_5O_{17}H]^{3-}$	已测定
1.00	$([Mo_2O_7^{2-}])_\infty$	已测定	1.50	α- $[Mo_8O_{26}]^{6-}$	已测定
1.14	$[Mo_2O_{24}]^{6-}$	已测定	1.50	β- $[Mo_8O_{26}]^{4-}$	已测定
1.20	$[Mo_{10}O_{34}]^{8-}$	已测定	1.67	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	已测定
1.25	$[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$	已测定	1.78	$[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$	已测定
1.25	$([Mo_8O_{27}^{6-}])_\infty$	已测定	1.80	$([Mo_5O_{16}H(H_2)]^-)_\infty$	已测定

由于 Mo(Ⅵ)的体积比 V(Ⅴ)大，除了 $[Mo_2O_7]^{2-}$、$[Mo_5O_{17}H]^{3-}$、$[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ 外，钼原子的配位几何构型是畸变的八面体。

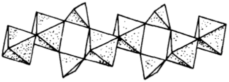


图 2-25　$(NH_4)_2Mo_2O_7$ 中($[Mo_2O_7]^{2-}$)$_\infty$

重钼酸铵的水溶液加热几小时后可析出重钼酸铵 $(NH_4)_2Mo_2O_7$，但阴离子为多聚结构，见图 2-25。从图中可见，是由 MoO_4 四面体和 MoO_6 八面体组成的无限长链。最近已证实，在 $MgMo_2O_7$ 和某些复盐如 $K_2Mo_2O_7\cdot KCl$ 晶体中，存在着独立的双四面体 $[Mo_2O_7]^{2-}$ 离子。在乙腈溶液中，也合成了这个阴离子，并且报道了它的四丁基铵盐的结构，键长为：Mo－O（端基）0.1716nm，Mo－O（桥基）0.1876nm，M－O－M，15.36nm。根据红外和 ^{17}O NMR 谱，向乙腈或二甲基甲酰胺溶液中，加入少量反荷离子（Na，K，NH_4，N $(CH_3)_4$），立即生成 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 盐的沉淀。$[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 结构见图 2-26。此结构由共边的 MoO_6 八面体构成。所有金属原子采取顺式 MoO_2 的排列方式，中心钼原子有两个较短的（0.175nm）的准端基 Mo—O 键。

β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 分离出的是 $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot4H_2O$。$\beta$-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 的多面体结构，如图 2-27。

它与七钼酸盐一样，由共边的 MoO_6 八面体构成，金属原子也是采取顺式 MoO_2 的排列方式，每个 Mo 都参与了两个短 Mo－O 键（$<0.175nm$）。

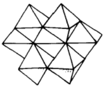


图 2-26 $[Mo_7O_{24}]^{6-}(C_{2V})$阴离子结构

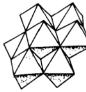


图 2-27 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$阴离子结构

$[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$的结构见图 2-28，此结构是由两个 Mo_{18}亚单元，以中心对称排布方式组成。每个 Mo_{18}亚单元可认为是由共边、共角相连的 MoO_6 八面体围绕着一个 Mo_7O_{24}基团所组成。在 Mo_7 单元中有二个钼原子是七配位（Mo－O 键长，0.167，0.197，0.201，0.203，0.206，0.236nm）。其余的金属原子都占据畸变的 MoO_6 八面体，且带两个顺式的 Mo－O 短键（$<0.175nm$），水分子占据着端基和桥基的位置。

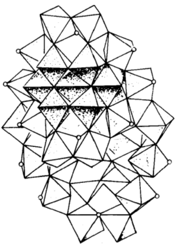


图 2-28 $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$的结构

（阴离子由两个 Mo_{18}单元组成，这两个单元的关系具有倒反对称性。其中一个单元的七钼酸盐部分由黑阴影表示；水分子的位置由空圈表示）

$[Mo_6O_{19}]^{2-}$的结构，与前面提到的 $[M_6O_{19}]^{2-}$是一致的。$[Mo_6O_{19}]^{2-}$阴离子带有 MoO 单（端基）氧而不是顺式 MoO_2 单元结构的同多钼酸盐。六钼酸盐阴离子在二甲基甲酰胺中，可电化学还原为混合价的 $[Mo_6O_{19}]^{3-}$（棕色）和 $[Mo_6O_{19}]^{4-}$（未分离出），这一性质也是带有单氧结构单元的多阴离子的特征。

在 pH＝3～4 的钼酸盐溶液中，加入 Bu_4N^+，可生成 α-$(Bu_4N)_4[Mo_8O_{26}]$沉淀。已报道了$[(C_4H_9)_4N]^+$和$[(C_3H_7)(C_6H_5)_3P]^+$盐的阴离子结构，见图 2-29。它由六个共边的 MoO_6 八面体组成一个环，环的上下由 MoO_4 四面体覆盖。

α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$向 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$的异构化，是在严格的无水条件下进行的，因此提出了一种包括带有两个五配位钼中间体的（γ）单分子机理，即异构化的非解离机理：通过三个中间体结构 $\alpha\gamma$、γ 和 $\beta\gamma$ 进行的，α、β 和 γ 结构是基于氧的立方紧密堆积；而 $\alpha\gamma$ 和 $\beta\gamma$ 含两个相互穿插的氧的六方紧密堆积层，四个 Mo 原子占据着顶层交叉处的三角双锥的空穴，见图 2-30。配位不饱和的 γ－结构是$[Mo_{10}O_{34}]^{8-}$，$[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$和$[Mo_8O_{27}]_Z^{6-}$ 结构的碎片。这些阴离子是通过 MoO_4^{2-} 或 OH^- 对 $\alpha\gamma$ 或 $\beta\gamma$ 结构的进攻而形成的。α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$本身似乎不稳定。

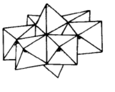


图 2-29 $[Mo_8O_{26}]^{4-}$的结构

从适当的酸化溶液中，可得到所谓的“三钼酸盐”$M_2Mo_3O_{10}\cdot xH_2O$ 纤维状晶体，它们呈链状结构，见图 2-31。它们是以共边相连的八面体组成的双链，仅含端基氧和三桥氧的多阴离子。此外，多聚五钼酸盐$[MMo_5O_{16}H(H_2O)]_\infty$（M＝Na，K，$NH_4$）的结构已测

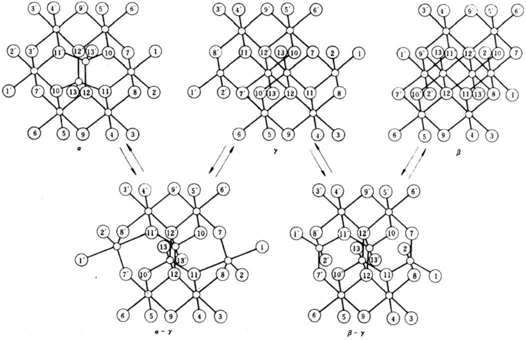


图 2-30　α-$\beta[Mo_8O_{26}]^{4-}$的异构化机理

（异构化由反应途径中的三种结构表示，所有结构都是理想化的，小圆圈代表钼，大圆圈代表氧，带撇号的核与带有相同标号的核相关，与不带撇号的核是倒反对称关系）

定，见图 2-32。

关于低氧化态 Mo(Ⅴ)和 Mo(Ⅳ)主要有阳离子 [Mo_2O_4]$^{2+}$ 和 [Mo_3O_4]$^{4+}$。$BaMo_2O_4(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ 的 XANES 测定示于图 2-33 中。在 20,008.7 eV处出现肩峰。该峰被认为是 1*s* 电子吸收 X 射线，向 4*d* 轨道跃迁所致。这个峰在 1.2～5mol·L^{-1}的盐酸溶液中存在，表明生成了二聚体离子，由此进一步证明 Mo═O 键的存在。此峰在盐酸浓度大于 5mol·L^{-1}时逐渐消失。根据 EXAFS 的变化，表明以 $Mo_2O_4^{2+}$ 形式存在的二聚体转化为氯配位的单体离子，故其结构发生了变化，见图 2-34、图 2-35。

关于 Mo 的同多酸，例如 [Mo_7O_{24}]$^{6-}$、[Mo_6O_{19}]$^{2-}$等的 E XAFS 谱在前面已给出，这里不再重复。

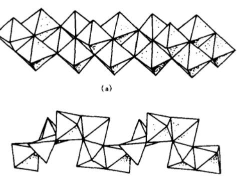


图 2-31　三钼酸盐 $M_2Mo_3O_{10} \cdot xH_2O$ 纤维状晶体结构

(a) $Rb_2Mo_3O_{10} \cdot H_2O$ 中的([Mo_3O_{10}]$^{2-}$)$_\infty$；

(b) $K_2Mo_3O_{10}$中的([Mo_3O_{10}]$^{2-}$)$_\infty$

EAFS 解析法迄今不够完善，例如，径向分布精度有待提高，峰强度的定量化也需解决。如果这些问题一旦解决，它将成为多聚体多酸结构解析的强有力手段。

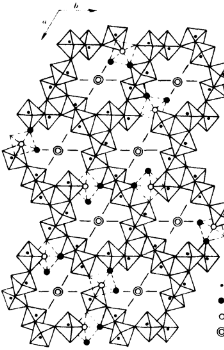


图 2-32　[$KMo_5O_{16}H(H_2O)$]$_\infty$ 的结构图 投影与[001]面平行

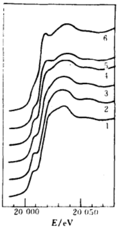


图 2-33　各种 Mo(Ⅴ)试样的 Mo:K 吸收端 XANES 谱

1—$BaMo_2O_4(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$;

2, 3, 4, 5—0.12mol·L^{-1} Mo(Ⅴ)的 3.0,5.4,6.0,8.0mol·L^{-1}的 HCl 溶液；

6—$(NH_4)_2MoOCl_5$

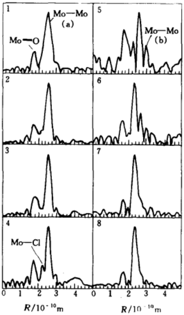


图 2-34 各种 Mo(Ⅴ)试样的 Mo:K 吸收 EXAFS 谱

1— $BaMo_2(C_2H_4)_2\cdot5H_2O$;

2,3,4,5,6,7—分别是 0.12mol·L⁻¹ Mo(Ⅴ)的 1.2,3.0,5.0,5.4,6.0,8.0mol·L⁻¹的 HCl 溶液;

8—$(NH_4)_2MoCl_5$

顾翼东、刘本耀采用聚合法制备了有机胂合钼酸盐:$(CN_3H_6)_5[(C_6H_5As)_2Mo_6O_{25}H]\cdot H_2O$,$(CN_5H_6)_4[n\text{-}(C_3H_7As)_2Mo_5O_{21}]\cdot2H_2O$,$(CN_3H_6)_4[(n\text{-}C_3H_7As)_2Mo_6O_{24}]$,$Cs_2[(CH_3)_2AsMo_4O_{15}H]$,$(NH_4)_6[(HO—C_6H_3(NO_2)—As)_2Mo_6O_{25}]$,$(CN_3H_6)_6[(HO—C_6H_3(NO_2)—AsMo)_2Mo_6O_{25}]$,并报告了它们的结构参数[68]。进而他们为了进一步探索芳基胂含钼多酸盐的形成规律,选取在不同位置上带有一个取代硝基的苯胂酸,对所形成的五种钼多酸盐进行了研究。发现取代硝基的位置对化合物类型影响不大,化合物均为$[(RAs)_2Mo_6O_{25}H]^{5-}$型,但邻位硝基化合物,在红外光谱中和电化学还原行为中有异常现象。认为这可能是邻位硝基与砷原子相互作用形成了新的共轭体系的结果[69]。刘本耀、冯安春、顾翼东等 1989 年又成功制备一种无色透明晶体$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[(C_6H_5)_3Sb(MoO_4)_2]\cdot3H_2O$,即三苯基锑合二钼四正丁基铵盐[70]。1992 年刘本耀、谢高阳、顾翼东报道制备了$(NH_4)_6[(3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}OHC_6H_3As)_2Mo_6O_{25}]$和$(CN_3H_6)_6[(3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}OHC_6H_3As)_2Mo_6O_{25}]$,并讨论了有关性质[71]。关于$[CN_3H_6]_4[(n\text{-}C_3H_7As)_2Mo_5O_{21}]\cdot2H_2O$的结构如图 2-36 所示[72]。

Che 和 Klemperer[73]在含水有机溶剂中,使$[(\eta^3\text{-}C_5H_5)TiCl_2]$与$[Mo_2O_7]^{2-}$反应,制得了$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-}$:

$$2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiCl_2]+5[Mo_2O_7]^{2-}+H_2O\rightarrow2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(Mo_5O_{13})]^{3-}+4Cl^-+2C_4H_6$$

$Ti^{Ⅳ}$形成 4 个 Ti—O—Mo 键,生成笼型结构。由于$(\eta^5-C_5H_5)$Ti 基团引入多酸骨架,使氧原子向 Ti 原子一侧发生位置偏移。$[Mo_5O_{18}]^{6-}$的亚单元上的负电荷增多,反应活性增大。这是一类具有新骨架结构的有机金属多酸化合物[74]。它是由具有 2 个可利用的配位原子的$[(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_3)_2MoCl_2]$与$MoO_4^{2-}$反应得到的。4 个 Mo 原子与 2 个$\mu_3$-O 原子,2 个$\mu_3$-O 原子构成平面结构。其氧化物骨架是通过

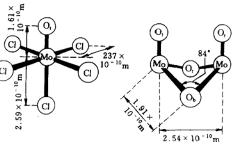
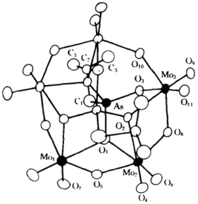


图 2-35 $MoCl_5^{2-}$ 及 $Mo_2O_4^{2+}$ 的结构

(根据 X 射线结构解析)



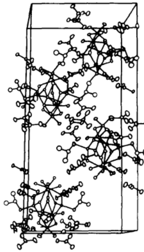


图 2-36 $[CN_3H_6]_4[(n\text{-}C_3H_7As)_2Mo_5O_{21}]\cdot 2H_2O$ 结构

MoO_4^{2-} 的二聚形成的，而不是由脱水缩合形成的。

当与可提供 3 个配位位置的$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(\mu\text{-}Cl)Cl]_2$ 反应时，可得到中性的三重立方体型化合物$\{[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh]_4Mo_4O_{16}\}$：

$$2[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(\mu\text{-}Cl)Cl]_2 + 4MoO_4^{2-} \longrightarrow \{[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh]_4Mo_4O_{16}\} + 8Cl^-$$

有机金属基团占据立方体外侧的二个角，由 MoO_4 构成内侧立方体。Mo 原子采取扭曲的六配位八面体结构[75]。这种情况氧化物部分是由 MoO_4^{2-} 的四聚形成的，这种骨架结构在以往的多阴离子中尚未发现。该化合物在甲醇中是稳定的，但加入少量对苯二酚时，部分键发生断裂，变成甲氧基配位的不完整的二重立方体型化合物。

在这里涉及了金属有机化合物的学科领域，把差别悬殊的多酸化学与有机金属化学联系在一起。由于在这类化合物的同一分子内，同时含有软金属离子和硬金属离子，且具有金属-碳及金属-氧两种键。所以，可发现在反应性及物性方面的复杂性质。它们虽具有较大分子量，但有的可溶于水及有机溶剂，在结构上类似于氧化物的部分结构。人们期待，通过对这类化合物的深入研究，使该领域作为独立学科发展的同时，对于其边缘学科催化化学、固体化学的发展将会有较大促进。

2.2.3 钨酸盐

前面曾提到过，对钨酸盐酸化的研究，虽然做了大量工作，但由于至少存在三方面的困难，因此给出的钨酸盐水溶液的酸化反应图有些是推理的。

当用酸电位滴定碱金属钨酸盐水溶液，在 $H^+/WO_4^{2-} = 1.1 \sim 1.2$ 和 1.5 时有二个拐点。第一个拐点被认为形成了“仲钨酸盐”，而第二个拐点形成了偏钨酸盐。迄今已明确“仲钨酸盐 A”是 $[W_7O_{24}]^{6-}$，在酸化钨酸盐时，可在 10^{-2}s 内形成。但是通常从这种溶液中结晶出来的盐却是 $[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$（仲钨酸盐－B），它的结构见图 2-37。

这个结构有一中心空穴。曾有人认为键合于空穴内氧原子上的二个质子，通过氢键稳定

了空穴结构。质子间距离为0.222±0.002nm。它与偏钨酸盐阴离子内部的质子不同，仲钨酸盐-B中的质子容易进入溶剂，可快速和溶剂水交换。

应当注意的是，仲钨酸盐A是七聚体，而不是六聚体，A-B平衡中有微小的酸度变化。

$$12[W_7O_{24}]^{6-} + 2H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons 7[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$$

在电位滴定碱性钨酸盐水溶液时，在 $H^+/WO_4^{2-} = 1.5$ 处又看到pH拐点，相当于生成假偏钨酸盐（ψ）。它的形成很快，但在溶液中它是亚稳态，可慢慢转化为“钨酸盐-X”，最后才生成热力学上稳定的产物——偏钨酸 α-［$(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$，其结构见图2-38。从图中可见，它与相应的α-Keggin结构的杂多钨酸盐同晶型，两个氢原子起着Keggin结构中杂原子的作用。偏钨酸钠水溶液分立的窄^{1}H NMR信号强有力地说明，两个质子位于阴离子的中心，因此不易与溶剂水快速交换。Li、Na、K的偏钨酸盐的脱水实验，也证实这二个氢不易失去。

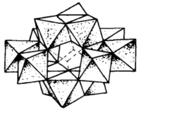


图2-37　$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$，“仲钨酸盐-B”

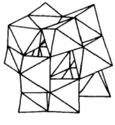


图2-38　偏钨酸盐结构

偏钨酸盐的三个物种在溶液中可通过极谱区分。在50℃，当钨酸盐浓度为5m mol·L^{-1}时，完全转化成偏钨酸盐需要15天左右。在80℃，pH=3，$\psi \rightarrow X$，X→偏钨酸盐的半衰期都是70min左右。

α-［$(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$具有复杂地氧化还原性质，该阴离子可被多达32个电子所还原。高度还原的化合物，可自发地缓慢地失去一个中心质子，这个去质子的产物可氧化为［$(H)W_{12}O_{40}]^{7-}$。根据一系列实验结果证实：钨酸盐-X是偏钨酸盐［$(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$的β-异构体。因此可以推定钨酸盐-X的结构与β-［$SiW_{12}O_{40}]^{4-}$的结构类似，见图2-39。它是α-结构三个共边的M_3O_{13}三金属簇中的一个旋转了60°，这样，多阴离子的整体对称性由T_d降到C_{3V}。β-异构体与α-体相比，旋转基与阴离子其余部分的新型共角W－O－W连接，使W…W距离缩短（0.365～0.372nm），W－O－W夹角变得更小（～145°和～155°比较），这两个特点可能是β-体稳定性低于α-体的原因。

关于ψ-偏钨酸盐，其组成和结构了解的不多。以前人们认为它可能是6聚体和24聚体。最近的超速离心研究，指出它是12聚体。80℃时酸化钨酸盐，可得到一钾盐沉淀，经分析经验式为$K_5HW_{12}O_{39}\cdot 17H_2O$。但在没有分离出合适的$\psi$晶体之前，很难最后确定分子式和结构。

当酸化钨酸盐 $H^+/WO_4^{2-} > 1.5$ 时，发现有一种新的同多钨酸盐（“钨酸盐-Y”）形成，它是［$W_{10}O_{32}]^{4-}$，其结构见图2-40。

［$W_{10}O_{32}]^{4-}$是极其稳定的，可将其看作由两个缺欠W_6O_{19}单元衍生得到的二聚体。该阴离子的两个单元，是通过近线型的W—O—W（175°）桥相连，这种桥连特征可解释在320nm

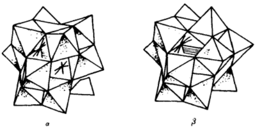


图 2-39 Keggin结构的 α-，β-体

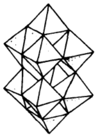


图 2-40 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$，“钨酸盐-Y”

处唯一的 UV 谱带，十钨酸盐是唯一的有颜色（淡黄）的同多钨（Ⅵ）酸盐阴离子。

前面已给出$[W_6O_{19}]^{2-}$的结构图和有关结构数据。可以通过控制钨(Ⅵ)酸酯水解，以四烷基铵盐形式分离出，也可通过在三丁胺中溶解 $WO_3\cdot H_2O$，或者在甲醇中酸化钨酸钠溶液制得该阴离子。当向含有$[W_6O_{19}]^{2-}$的甲醇溶液中加水，阴离子很快地转化为$[W_{10}O_{32}]^{4-}$（在 25℃纯水中 $t_{1/2}=8\text{min}$），相反，$[W_{10}O_{32}]^{4-}$的甲醇溶液却缓慢地转化为$[W_6O_{19}]^{2-}$（25℃时 $t_{1/2}=4\text{d}$）。在混合溶剂中，这两种离子似乎是处于平衡中。

复旦大学化学系顾翼东教授及其集体，在同多酸，特别是钨的同多酸的研究有所创新。

① 粉状白钨酸的合成[76]：将 Na_2WO_4 滴入 $1\text{mol}\cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液至 pH 值近于 1 时制得。粉状白钨酸是一种活性化合物，由此白钨酸出发可制备偏钨酸、杂多钨酸、包括有机胂等多钨酸盐。此外，在室温和低酸度条件下制备钨酸，跳过同多酸区，得产率 99%已报道[81]。

钨酸常以黄钨酸为代表，一般写成 H_2WO_4，近年趋向于写成 $WO_3\cdot nH_2O$。1959 年，Freedman 将不同量的钨酸钠溶液加到 $0.2\sim9.0\text{mol}\cdot L^{-1}$的盐酸中，可得到四种不同的组成相。其中 A 相接近于黄钨酸 $WO_3\cdot H_2O$，C 相类似于活性粉状白钨酸，组成为 $WO_3\cdot 1/2H_2O$，B 相称为脱水偏钨酸，系胶状物，组成接近 $WO_3\cdot 2H_2O$，不溶于水。X 相 Freedman 称之为四钨酸钠。

白钨酸也有好几种，工业黄钨酸在氨水中溶解很慢，不易溶解的白色化合物，是未经组成测定的白色钨酸。在偏钨酸的钠盐或铵盐中，加入少量硝酸，也会析出一些可过滤的白色钨酸。顾翼东教授所得的活性白钨酸，虽然接近于 Freedman 没有经过 100℃烘干过的 C 相，但有很大差异。经过多年研究，活性粉状白钨酸（WPTA）是一种以十钨酸为主要成分的混合物。

② 用粉状白钨酸制备偏钨酸盐[77]：偏钨酸铵（AMT）的制备，可从仲钨酸铵（APT）开始加入粉状白钨酸。也可用偏钨酸钠盐制备方法，用 NH_4HCO_3 或氨水与粉状白钨酸反应，反应时要不断调节 pH。偏钨酸铵的水溶性特别大，有关 AMT 的制备方法早已有人研究，例如，APT 加热控制脱氨法，用氢型离子交换树脂酸化 APT 法，APT 溶液的电解法等等，总的都是从 $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$进行酸化转化为 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$，但得率和纯度都不理想。现在采用活泼性强的粉状白钨酸，能方便地与仲钨酸盐离子在加热及控制 pH 的条件下反应，生成钨酸离子，这是很重要的改进，有利于工业化生产。反应时除少量可以滤去的胶状钨酸外，溶液中不含仲钨酸盐，可使产量达 90%[78,79]。其晶体分子式为 $(NH_4)_6[H_2(W_3O_{10})_4]\cdot 20H_2O$，由多晶 X 光衍射法确定属立方晶系，经粉末衍射谱图的指标化求得晶胞参数 $a=18$ nm，晶胞内含 4 个分子[80]。

③ 杂多酸的制备，也可从活性粉状白钨酸出发，例如制备12-钨磷酸，过去一直沿用E.Drechsel法，以钨酸钠和磷酸氢二钠为原料，反应后进行乙醚萃取。顾翼东教授等[82]采用活性粉状白钨酸为原料与磷酸直接反应。萃取时采用正丁醚加少量盐酸得油状物，用水反萃，这时12-钨磷酸转入水中，经浓缩即可得到12-钨磷酸晶体。

④ 十钨酸盐是同多酸盐中重要的成员，它具有光敏特性。朱思三、岳斌、顾翼东等[83]利用粉状白钨酸的离子交换性能制得了一价有机铵阳离子的酸式十钨酸盐，以及和二甲基亚砜配位多价金属（Cu，Co，Ni，Zn，V，Pr，Nd）的十钨酸盐。后者的制备是取2 mL HW_6（即$H_2W_6O_{19}$）-DMSO溶液。逐滴加入到40 mL沸水中，继续煮沸2～3 min，冷却后再加入8 mL DMSO，即成微黄色HW_{10}的H_2O-DMSO溶液。在50 mL的HW_{10}的H_2O-DMSO溶液中加入过量新鲜制备的碱式碳酸铜，微热并不断搅拌，使之充分反应，过滤后得蓝绿色溶液。4℃下放置24h，析出绿色棱柱形晶体，用10 mL无水乙醇、乙醚洗涤，干燥得铜盐晶体。Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)，VO(Ⅱ)，Pr(Ⅲ)和Nd(Ⅲ)均可用相似方法制备。在此基础上又深入地研究了十钨酸盐在非水溶剂中光致变色性[84]。通过ESR、NMR和可见吸收光谱的研究及对五价钨的测定，说明了光致变色性质的产生与金属阳离子无关，而取决于$[W_{10}O_{32}]^{4-}$、金属离子的配体和采用的溶剂。实验发现，DMSO可抑制光致变色的发生。$[Cu(DMF)_4]_2W_{10}O_{32}$-DMF的ESR谱见图2-41。光照前无ESR信号，光照后在100K时测得$g=1.84$，峰宽26G，这是W（Ⅴ）在八面体配位场下的特征。从g值和谱线数目，可以认为，ESR信号是构成十钨酸根$[W_{10}O_{32}]^{4-}$基本单元$[WO_6]$的八面体所给出的。

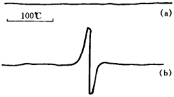


图2-41　$[Cu(DMF)_4]_2W_{10}O_{32}$-DMF的ESR谱（100K）
（a）光照前；（b）光照后

W（Ⅴ）与光照时间的关系见表2-26和图2-42，结果表明，不同金属离子，对光致变色没有明显的影响。长时间光照，$[W(V)_\infty]/[W_{10}]_0$接近于2，这说明在DMF体系中有2电子还原产物形式。此外，对二异丙胺和六氢吡啶十钨酸盐，在溶液中的光致变色性也进行了研究，得到了类似的结果[85]。

表2-26　不同光照时间下$(M(DMF)_4)_2W_{10}O_{32}$-DMF体系中W(Ⅴ)的含量($[W(V)]/[W_{10}]_0$)

t/min	M = Cu	M = Ni	M = Zn
10	0.571	0.580	0.574
20	0.876	0.870	0.881
40	1.71	1.65	1.74

⑤ 顾翼东、丁建平等[86～88]较深入的研究了钨钼杂多酸及其盐与二甲基亚砜的反应及性质。在乙腈和水的混合溶剂中，制备了9种钨钼杂多酸和杂多酸盐的二甲亚砜加合物。研究结果指明：加合物中杂多阴离子的Keggin结构基本不变，配体DMSO以S═O键上的氧作为配位原子，它不直接与杂多阴离子骨架结构发生配位作用，而是与杂多酸中的质子或杂多酸盐中的金属阳离子，以氢键或配位键配位，生成的质子鎓离子和金属配离子再通过离子

缔合键与杂多阴离子相结合，形成加合物。它们的 IR、Raman 光谱分别列于表 2-27 和表 2-28 中。

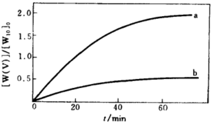


图 2-42 $[Cu(DMF)_4]_2W_{10}O_{32}$在 DMF(a)和乙腈(b)中$[W(V)]/[W_{10}]_0$与光照时间的关系

结果表明：① DMSO 加合物具有与杂多酸和杂多酸盐相似的 Keggin 结构吸收峰，其中 ν_{P-O}(ν_{Si-O})和 ν_{W-O_b}(ν_{Mo-O_c})吸收峰近似不变；表明杂多阴离子骨架结构没有明显变化，但 ν_{W-O_d}(ν_{Mo-O_d})吸收峰红移 5 ~ 15 cm^{-1}，ν_{W-O_c}(ν_{Mo-O_b})吸收峰蓝移 5 ~ 10 cm^{-1}，即加合物的形成使 W－O_d(Mo－O_d)键减弱，使 W－O_c(Mo－O_c)键增强；② 加合物中 $\nu_{S=O}$由游离 DMSO 的 1055 cm^{-1}移至 1025 cm^{-1}附近，振动频率下降约 30 cm^{-1}，这表明 DMSO 是以 S═O 键上氧作为配位原子的；③ 加合物中 ν^{as}_{C-S}由游离 DMSO 的 698 cm^{-1}向高频方向移动了 10 cm^{-1}，Raman 光谱中 ν_{C-S-C}也由 332 cm^{-1}和 302 cm^{-1}向高频方向移动了 5 cm^{-1}，这可能是由于 S═O 键氧与金属离子配位后，降低了氧和硫原子上的电子云密度，使甲基的推电子效应增强，C—S 键的强度稍许增加的缘故；④ Raman 光谱中，加合物在 515 cm^{-1}和 532 cm^{-1}出现金属阳离子与 S═O 键氧的成键所引起的 M—O 伸缩振动吸收峰；⑤ $\nu_{S=O}$吸收峰的位移与配位键的强度成正比，从 Raman 谱中还可看到，杂多酸加合物中 S═O 键的氧与质子氢缔合键没有杂多酸盐加合物中 M—O 键强。钨系杂多酸盐加合物中 M—O 键强于钼系杂多酸盐，含磷杂多酸盐加合物中 M—O 键强于含硅杂多酸盐加合物。

表 2-27 DMSO 加合物的红外光谱主要吸收峰/cm^{-1}

加 合 物	ν_{P-O}	ν_{S-O}	ν_{W-O_d} ν_{Mo-O_d}	ν_{Si-O}	ν_{W-O_b-O} ν_{Mo-O_b-Mo}	ν_{W-O_c-O} ν_{Mo-O_c-Mo}	ν^{as}_{C-S}
DMSO		1055.0(s)					698.0(m)
CaPW	1081.2(s)		981.3(s)		896.9(s)	809.4(s)	
HPW-DMSO	1081.2(s)	1037.5(m)	978.12(s)		893.8(s)	815.6(s)	
$(Bu_3NH)_3$PW-DMSO	1078.1(s)	1021.9(m)	981.25(s)		896.9(s)	812.5(s)	712.5(w)
CaPW-DMSO	1081.2(s)	1025.0(s)	978.1(s)		893.8(s)	809.4(s)	712.5(w)
SrPW-DMSO	1081.2(s)	1021.9(s)	978.1(s)		893.8(s)	812.5(s)	712.5(w)
BaPW-DMSO	1081.2(s)	1025.0(s)	978.1(s)		893.8(s)	812.5(s)	712.5(w)
ZnPW-DMSO	1081.2(s)	1025.0(s)	978.1(s)		893.8(s)	812.5(s)	
CdPW-DMSO	1081.2(s)	1021.9(m)	978.1(s)		893.8(s)	815.6(s)	706.3(w)
CaPMo	1065.6(s)		962.5(s)		671.9(s)	787.5(s)	
CaPMo-DMSO	1062.5(s)	1021.9(s)	959.4(s)		878.1(s)	800.0(s)	715.6(w)
CaHSiW			981.3(s)	928.1(s)	878.1(m)	784.4(s)	
CaHSiW-DMSO		1028.1(s)	971.9(s)	921.9(s)	884.4(s)	796.9(s)	715.6(w)

表 2-28 DMSO 加合物的 Raman 光谱主要吸收峰/ cm^{-1}

化合物	ν_{W-O_d} ν_{M-O_d}	ν_{P-O} ν_{Si-O}	ν^{as}_{C-S}	ν_{W-O_b} ν_{Mo-O_b}	ν_{M-O}	ν_{C-S-C}	ν_{W-O_c} ν_{Mo-O_c}
DMSO			698(m)			332(w)	
CaPW	1010(vs)	928(m)		534(m)		335(w)	233,218(s)
	988(s)	981(m)					155(s),145(s)
HPW	1008(vs)	916(m)	724(w)	534(m)		336(w)	232(s),216(s)
DMSO	990(s)	886(w)	686(m)			302(w)	156(s)
$(Bu_3NH)_3PW$	1003(vs)	916(m)	706(w)	527(m)		337(w)	232(s),214(s)
DMSO	998(s)	893(w)	673(m)			308(w)	156(s),143(s)
CaPW	1005(vs)	915(m)	709(w)	532(m)	515(m)	336(w)	231(s),215(s)
DMSO	991(s)	893(m)	676(m)			308(w)	155(s),141(s)
SrPW	1003(vs)	915(m)	712(m)	530(w)	516(m)	339(w)	231(s),213(s)
DMSO	990(s)	895(w)	676(m)			310(w)	156(s),141(s)
BaPW	1003(vs)	914(m)	704(m)	528(m)	516(m)	338(w)	232(s),213(s)
DMSO	990(s)	896(w)	671(m)			308(w)	154(s),140(s)
ZnPW	1006(vs)	916(m)	716(m)	534(m)	518(m)	336(w)	232(s),216(s)
DMSO	992(s)		680(m)			318(w)	156(s)
CdPW	1006(vs)	916(m)	710(m)		516(m)	338(w)	232(s),216(s)
DMSO	992(s)	896(w)	676(m)	532(m)		308(w)	154(s)
CaPMo①	998(s)	902(m)		606(m)			250(s),232(s)
	968(m)	816(m)					
CaPMo①	987(s)			595(m)			245(s),209(s)
DMSO	968(m)		680(m)				
CaHSiW	996(vs)	920(m)		540(m)		330(w)	242(s),222(s)
	970(s)	882(w)	674(m)			280(w)	156(s),149(s)
CaHsiW	989(vs)	903(m)	712(m)	540(m)	532(m)	340(w)	236(s),217(s)
DMSO	970(s)		680(m)			314(w)	156(s),149(s)

① CaPMo 和 CaPMo 的加合物经激光照射后即发生还原与分解，测定数据不很准确。

杂多酸盐的加合物均能制得单晶，例如，$(Bu_2NH)_3PW_{12}O_{40}\cdot 3DMSO\cdot 4H_2O$，晶体属单斜晶系，空间群为 $C^5_{24}-PZ_1/a$，晶胞参数：$a=3.3369$ (3) nm，$b=1.5470$ (2) nm，$c=1.6338$ (2) nm，$\beta=92.94$ (1)°，$V=8.423nm^3$，$Z=8$，$D_c=4.961g/cm^3$，$R=0.056$，$R_W=0.075$。加合物中杂多阴离子仍保持完整的 α-Keggin 结构，但 WO_6 八面体以畸变形式存在，加合物的形成使 W—O_d 和 W—O_b 键减弱，W—O_c 键有增强。配体 DMSO 不与阴离子骨架直接相联，而是与铵离子以缔合作用相结合。

$[(CH_3)_2NH_2]_3(PW_{12}O_{40})\cdot nH_2O$ (12-钨磷酸二甲基胺盐)的结构如图 2-43、2-44。

在分子结构中，杂多阴离子为完整的 Keggin 结构，三个二甲基胺阳离子，位于一组 W_3O_{13} 三金属簇，与其他三组 W_3O_{13} 三金属簇，通过共顶点相连而形成的面上。由于阳离子与杂多阴离子骨架氧之间的氢键作用，致使 WO_6 八面体发生较大畸变，与阳离子发生氢键作用的 WO_6 八面体中的 W—O 键显著减弱，在 IR 谱中表现为 ν_{W-O} 吸收峰的分裂。阳离子 $(CH_3)_2NH_2^+$ 中 N 与杂多阴离子骨架氧之间的平均距离为 0.313nm，这说明二甲基胺阳离子中氢原子与杂多阴离子骨架氧之间存在氢键。而 $P-O=0.153nm$，$W-O_{d1}=0.165nm$，$W-O_{a1}=0.190nm$，$W-O_{b1}=0.190nm$，$WO_{b2}=0.245nm$。

谢高阳等[89]采用倒滴加法制备的粉状白钨酸，制备过氧钨酸铵：将约 7g 的粉状白钨酸用 15 mL 30% H_2O_2 溶液溶解，在水溶中用浓氨水调 pH 至 7，搅拌下滴加 50 mL 0.3$mol\cdot L^{-1}$硝酸铵

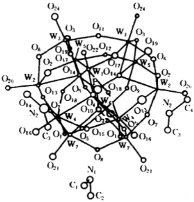


图 2-43　加合物的分子结构

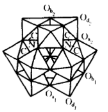


图 2-44　加合物的多面体示意图

溶液，得澄清溶液，pH = 3 ~ 4，放 4℃冰箱中过夜，沉淀完全，抽滤，用无水乙醇、乙醚洗涤沉淀后，真空干燥得化合物约 8g [$NH_4NdW_2(O_2)_5(OH)_2 \cdot 4H_2O$]。类似的方法制得$NH_4NdW_3(O_2)_3O_8 \cdot 6H_2O$，IR 光谱表明，在 820 ~ 833 cm^{-1}处有过氧根 O_2^{2-} 的特征吸收峰。

顾翼东、金松林等采用活性较大的粉状白钨酸[90]，简便地制备了 $K_3W_2Cl_9$，研究了 $K_3W_2Cl_9$ 经离子交换转化为酸的形态后与 $Nd_2(CO_3)_3$ 的反应，得到了新化合物 NdW_2Cl_9，从而提出了一条制备溶解度大的各种金属离子与 $W_2Cl_9^{3-}$ 的化合物的途径。

2.2.4　钒酸盐

表 2-29 给出了水合钒酸盐的平衡数据。

表 2-29　水合钒酸盐的平衡数据

反　　应	$-\lg K$	介　质①
$[VO_2]^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_4VO_4 + H^+$	3.2	$0.5mol \cdot L^{-1}$
$H_3VO_4 \rightleftharpoons H^+ + [H_2VO_4]^-$	3.8	$0.5mol \cdot L^{-1}$
$[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons H^+ + [HVO_4]^{2-}$	7.8	$0.5mol \cdot L^{-1}$
$[HVO_4]^{2-} \rightleftharpoons H^+ + VO_4^{3-}$	13.2	$3.0mol \cdot L^{-1}$
$2[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [HV_2O_7]^{3-} + H^+ + H_2O$	5.12	$0.5mol \cdot L^{-1}$
$2[HVO_4]^{2-} \rightleftharpoons [V_2O_7]^{4-} + H_2O$	−1.68	$3.0mol \cdot L^{-1}$
$3[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [V_3O_9]^{3-} + 3H_2O$	−7.14	$0.5mol \cdot L^{-1}$,40℃
$4[H_2VO_4] \rightleftharpoons [V_4O_{12}]^{4-} + 4H_2O$	−10.10	$0.5mol \cdot L^{-1}$,40℃
$10[H_2VO_4]^- + 6H^+ \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{38}]^{4-} + 12H_2O$	−61.8	$0.5mol \cdot L^{-1}$,40℃
$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \rightleftharpoons H^+ + [HV_{10}O_{28}]^{5-}$	3.6	$1.0mol \cdot L^{-1}$
$[HV_{10}O_{38}]^{3-} \rightleftharpoons H^+ + [V_{10}O_{28}]^{6-}$	5.8	$1.0mol \cdot L^{-1}$
$10[VO_2]^+ + 8H_2O \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 16H^+$	6.75	$1.0mol \cdot L^{-1}$

① 离子强度，NaCl($0.5mol \cdot L^{-1}$)或 $NaClO_4$(1.0, $3.0mol \cdot L^{-1}$)。除非注明，温度均为 25℃。

最近的研究指出，钒酸盐溶液中可能还有少量其他组分。根据表 2-29 做出了同多钒酸盐的分布图，都是指在水溶液中存在的物种，见图 2-45。在高碱性溶液中，pH > 14，V(Ⅴ)做为四面体 VO_4^{3-} 阴离子存在。在水溶液酸化时，由无色变为桔黄色。

在非常稀的溶液中(10^{-5} $mol \cdot L^{-1}$)，钒(Ⅴ)的物种主要是单体，约当 pH = 13 时逐渐变成 HVO_4^-，在 pH 约为 8 时变成 $H_2VO_4^-$，pH 约为 3.3 时形成 VO_2^+ 离子。

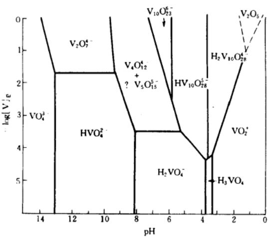


图 2-45　同多钒酸盐的分布图

对浓溶液，例如 10^{-2} mol·L^{-1}时，情况要复杂得多，$V_2O_7^{4-}$ 与 HVO_4^{2-} 存在平衡，由 pH 约为 6～2 时，十钒酸盐 $V_{10}O_{28}^{6-}$，$HV_{10}O_{28}^{5-}$，$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 是存在的。

偏钒酸盐是无色的阴离子，经验表示式是 VO_3^-，它是当 pH 为 6.5～8 时，在钒酸盐水溶液中的主要物种。

钒的浓度大约为 10^{-3} mol·L^{-1}以上，在钒酸盐水溶液中的 VO_3^- 离子是聚合成三聚或是四聚，一直有争论。在 1950 年以前，多数人认为是三聚式，这由 UV 测定可得出结论。在溶液中(0.01～0.4 mol·L^{-1})冰点降低和光散射法，指出有以四聚体存在的 $V_4O_{12}^{4-}$。同样超速离心法给出聚合度为 4。但这些方法事实上或许不能区别三聚和四聚。电位测定表明三聚体离子在稀溶液(0.02 mol·L^{-1}以下)中占优势，四聚体离子在较浓的溶液中(0.02mol·L^{-1}以上)占优势，最近通过^{51}V 和^{17}O NMR 测定证明，存在环状的$[V_4O_{12}]^{4-}$和$[V_5O_{15}]^{5-}$及少量的$[V_6O_{18}]^{6-}$，线型的 V_3 和 V_4 离子。这些结论与 IR 和 Raman 光谱测定是一致的。$[V_4O_{12}]^{4-}$共振线变宽与$[HVO_4]^{2-}$浓度有关，说明在 pH > 7 时，形成了线型的$[HV_5O_{16}]^{6-}$中间体。也有人认为，环状$[V_6O_{16}]^{6-}$是十钒酸盐结构的一种可能的母体。

电位滴定法、冰点法、超速离心法、光谱及电导法的测定都指出，将偏钒酸盐溶液酸化到等于或低于 pH6 时(有的文献指出，浓度 > 10^{-3}mol·L^{-1}，pH = 2→6)，在溶液中存在桔色的十钒酸盐阴离子$[V_{10}O_{28}]^{6-}$。由于偏钒酸盐与十钒酸盐之间的平衡建立很慢，中间体肯定是会存在的。对十钒酸盐溶液进行了大量的研究，^{51}V NMR 研究指出，溶液中阴离子结构与固相中的一致，都有结构明显不同的三种钒原子，比值为 1:2:2。一般认为在 pH = 3 以下，十钒酸根主要以$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$存在，在 pH = 5 左右主要以$[HV_{10}O_{28}]^{5-}$存在，在 pH = 7 以上可能是$[V_{10}O_{28}]^{6-}$。不过平衡的准确位置显著地依赖于阳离子存在，质子化了的物种稳定度：

$$Li^+ \sim Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

已研究了十钒酸盐的酸解、碱解动力学。关于水与阴离子间的^{18}O 交换速率已见报道，一级交换包括所有 28 个氧原子，在 25℃时半衰期～15h(pH = 4～6.3)。与弱碱介质中的解聚动力学比较，有人提出这两种过程，皆涉及部分解离的$[V_6O_{18}-O-V_4O_{11}]^{10-}$中间体。在pH = 2.5 时用抗坏血酸还原十钒酸盐水溶液，生成单体的钒(Ⅳ)氧物种。

加热或陈化含有十钒酸盐离子的溶液，可沉淀出深红色的三钒酸阴离子的盐。这些盐的经验表示式为 MV_3O_8($M = NH_4$, K, Rb, Cs)，有时也写成 $M_2V_6O_{16}$。

如果这些桔色的十钒酸盐溶液，在室温下静置几周，或加热时，结晶的 KV_3O_8 被沉淀出来，那么在 pH 为 6.5 温和加热时，在三钒酸盐形成之前，也可能得到红色的 $K_3V_5O_{14}$结晶。

四价钒的氧化物和 V_2O_5 一样，具有两性。在碱性溶液中，生成棕色的易氧化的溶液。从中可得到碱金属的晶体盐，最初表示为 $M_2V_4O_9 \cdot nH_2O$，近来表示为 $M_2V_3O_7 \cdot nH_2O$。在强碱溶

液中(>1 mol·L^{-1} OH$^-$)四价钒酸盐歧化为三价钒和五价钒。

从水溶液和非水溶液中,得到的钒(V)酸盐阴离子,以结晶盐的形式离析出的请见表2-30。

表 2-30　自水溶液和非水溶液中得到的钒(Ⅴ)酸盐阴离子

酸度,Z①	表示式①	钒的配位数②	结　构
0	VO_4^{3-}	4	四面体
1.00	$[V_2O_7]^{4-}$	4	双四面体
2.00	$[V_4O_{12}]^{4-}$	4	环状
2.00	$[VO_3^-]_\infty$	4;5	已确定
2.40	$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	6	已确定
2.40	$[V_5O_{14}^{3-}]_\infty$	5	已确定
2.40	$(V_3O_8^-)_\infty$	6	已确定

① 酸度和表示式,是指完全去质子的阴离子,在有些情况下,也分离出了质子化的形式。

② 在 r(V－O)<0.30nm 处的氧原子数目。

固态 VO_4^{3-},$[V_2O_7]^{4-}$呈四面体和双四面体结构。例如 K_3XO_4(X = V, Cr, Mn) Na_3XO_4(P, V, As),ZrX_2O_7(X = V, P)。$Ca_2V_2O_7·2H_2O$ 的结构测定表明,键长为:V—O(端基)0.169nm,V—O(桥基)0.180nm,V—O—V,键角 139°。

偏钒酸盐典型的结构有:

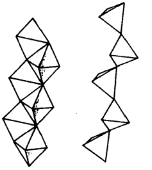
① 由共角相连的 VO_4 四面体组成的无限长链,如 KVO_3,α-$NaVO_3$, NH_4VO_3 及 $TiVO_3$;

② 由畸变的 VO_5 三角双锥组成的链,如 $KVO_3·H_2O$,$NaVO_3·1.89H_2O$,$Ca(VO_3)_2·2H_2O$,$Sr(VO_3)_2·2H_2O$,$Sr(VO_3)_2·4H_2O$,其结构见图 2-46。

这是由简单的串接的四面体共有角组成的聚合结构。在含有 V_2O_5 的乙醇和 Bu_4NOH 的溶液中,已经分离出四丁基铵盐$(Bu_4N)_3HV_4O_{12}$。这个盐的晶体结构指出,由共角相连的 VO_4 四面体组成的环状阴离子,平均 V—O 键长是 0.163nm(端基)和 0.180nm(桥基)。

十钒酸盐的结构见图 2-47。它是由十个共边 VO_6 八面体排列而成,对称性接近 D_{2h}。八面体是畸变的,以保证端基氧和桥氧价态的近似平衡。键长从 0.160nm(V—O(端基))到 0.232nm V—O(中心)。

关于多钒(Ⅴ)酸盐的结构见图 2-48。三钒酸钾盐和铯盐,含有 VO_5 和 VO_6 多面体构成的无穷的凸凹层。八面体极度变形,V—O 键长介于 0.158nm 到 0.297nm 之间。



(a)　　(b)

图 2-46　多聚偏钒酸盐阴离子$[VO_3^-]_\infty$

(a) $KVO_3·H_2O$; (b) KVO_3

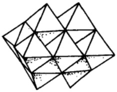


图 2-47　$[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 的结构图

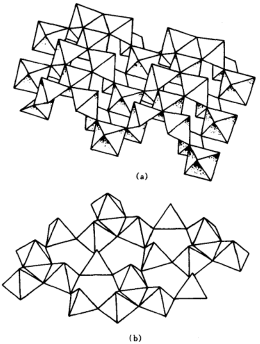


图 2-48　多钒酸盐的结构

(a) $([V_3O_8]^-)_\infty$;　(b) $([V_5O_{14}]^{3-})_\infty$

在 $K_3V_5O_{14}$ 中存在另一种多阴离子，它是黄色的盐，也是从水溶液中沉淀得到的。这种阴离子结构是由许多 VO_5 四方锥和 VO_4 四面体以共角方式相连，组成的一些无穷无尽的层面。

低氧化态多钒酸盐：钒是 4 价的有 $[V_{18}O_{42}]^{12-}$，已制备出钾盐，它的结构见图 2-49。这个多阴离子，是由共用底边和角，且直立的 V—O 键（0.154 ~ 0.167nm）外指的 VO_5 四方锥体构成的近球形的壳体。在 pH = 9 ~ 13 时，钒的浓度过量 ~ 2 m mol·L^{-1}时，该阴离子可稳定存在。钠盐和钾盐是顺磁性的。在 22℃时，每个阴离子有大约 8 个自由的 V(Ⅳ)自旋。在强碱性的溶液中，四价钒可歧化为 3 价和 5 价钒。

对 $K_8[V_6^{IV}V_{13}^{V}O_{49}H]\cdot 11H_2O$ 的晶体结构，见图 2-50。该阴离子是个非对称椭圆球状多面体簇离子（假 C_3 对称性），18 个 VO_n 多面体，包围着一个 VO_4 四面体。可认为是 Keggin 结构 ε-异构体的衍生物。暗色多面体中的钒原子，构成了假设的 ε-$[(V)V_{12}O_{40}]$ 中的手性部分。它的表面有 6 个三脚架式的 VO_4 四面体和一组三个共角的 VO_5 四方锥，阴离子的整体保持 C_3 对称性。从价态累加计算可推断出 6 个 V(Ⅳ)的可能位置。

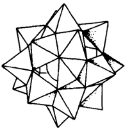


图 2-49　多钒酸钾盐的结构

$[V_{18}O_{42}]^{12-}$，其结构完全由 VO_5 四方锥以共边，共角相连组成，中心空穴的直径为 0.45nm，在所研究的晶体中，离子或水分子部分地占据这个空穴

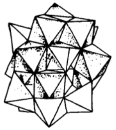


图 2-50　$K_8[V_6^{IV}V_{13}^{V}O_{49}H]\cdot 11H_2O$ 的晶体结构

与阴离子的假 C_3 轴成直角的 $[V_{19}O_{49}]^{9-}$ 的侧视图，暗色的八面体和中心四面体构成了 Keggin 阴离子 ε-异构体的手性部分，该结构的其余部分由三脚的 VO_4 四面体和 VO_5 四方锥构成

2.2.5　混配金属同多阴离子

这是指含有两种或两种以上的同多阴离子。迄今，比较确切的混配型同多阴离子见表 2-31。其中不外是 4 大类：钼钒酸盐；钨钒酸盐；铌钨酸盐；钼钨酸盐。

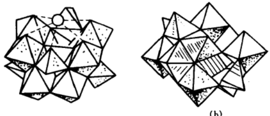
表 2-31　已知结构的混配金属同多阴离子

六金属酸盐(M_6O_{19})结构		Keggin 结构		其他结构
$[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$	$x=1,2,(?)3$	$[(H_2)VW_{11}O_{40}]^{7-}$		$[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$
$[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$	$x=1\sim4$	$[(H_2)MoW_{11}O_{40}]^{6-}$		$[V_5Mo_8O_{40}]^{7-}$
$[VMo_5O_{19}]^{3-}$		$[(V)V_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$	$x=2\sim4$	$[V_8Mo_4O_{36}]^{8-}$
$[Mo_xW_{6-x}O_{19}]^{2-}$	$x=1,(?)2\sim5$	$[(V)V_2^{IV,V}Mo_{10}O_{40}]^{6-}$		

1.　钼钒酸盐

在 H^+-MoO_4^{2-}-HVO_4^{2-} 体系中，pH ~ 3.5 时，存在一系列 Mo/V = 3 的化合物。在 pH = 5 ~ 7时，存在 Mo/V < 1 的化合物。近年报道了阴离子盐 $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$、$[V_5Mo_8O_{40}]^{7-}$、$[V_8Mo_4O_{36}]^{8-}$ 和混价物种 $[V^{IV}V_2^{V}W_{10}O_{40}]^{6-}$ 的阴离子结构。当 pH ≈ 3.5，1 < Mo/V < 10 的水溶液中可得到 2:6 的阴离子 $Na_6V_2Mo_6O_{26}\cdot16H_2O$，其晶体结构表明，阴离子与 α- $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 和 $[(CH_3As)_2Mo_6O_{24}]^{4-}$ 特征相同，即 6 个共连接 MoO_6 八面体组成一个环，环的上下由 VO_4 四面体覆盖。

$K_7V_5Mo_8O_{40}\cdot\sim8H_2O$ 是从钼酸盐-钒酸盐溶液中得到的，当它在水中缓慢重结晶时，则生成了 $K_8V_8Mo_4O_{36}\cdot12H_2O$，其结构图见图 2-51。$[V_5Mo_8O_{40}]^{7-}$ 的结构是一个中心四面体 VO_4（V—O，0.169 ~ 0.173nm）被一个由 8 个共边的 MoO_6 八面体构成的折叠环包围，而这些八面体，又连接 4 个 VO_5 三角双锥体。每个 MoO_6 八面体都有一对顺式端基氧，它们的大小与其他结构中的一样。但是由于第五个 V—O 键很长（0.271 ~ 0.286nm），因此可以把 VO_5 多面体等价于桥链的四面体（V—O（端基））0.161 ~ 0.165nm，V—O（桥链 0.183 ~ 0.187nm），该阴离子是 Keggin 结构的 $[V_5W_8O_{40}]^{7-}$ 的一个异构体。有人认为，在晶体中，两个钾离子与阴离子表面空腔配位稳定了钼钒酸盐的这种特殊结构。



(a)　　　　(b)

图 2-51　$K_7V_5Mo_8O_{40}\cdot8H_2O$ 及 $[V_8Mo_4O_{36}]^{8-}$ 阴离子结构

(a) 在 $K_7V_5Mo_8O_{40}\cdot8H_2O$ 中的阴离子结构，只绘出其中一个钾离子的位置，虽然在原始报道中认为，四个外围钒原子是五配位的，但现在表示的所有钒原子都是占据着四面体位置；

(b) 由四个 MoO_6 八面体（带点的），六个 VO_5 四方锥和两个 VO_4 四面体排列而成的 $[V_8Mo_4O_{36}]^{8-}$ 结构

至于 $[V_8Mo_4O_{36}]^{8-}$ 的结构，MoO_6 和 VO_6 八面体与 VO_5 多面体，呈中心对称排列，见图 2-51 (b)，其排列方式是 6 个共边的 MO_6 八面体（2 个 Mo，4 个 V）组成一个环，环的上下由 VO_5 四方锥覆盖，并且以共边的方式与两个 MoO_6 和两个 VO_5 三角双锥相连。由于 V—O 键的变化范围由 0.160 ~ 0.276nm，所以全部钒中心多面体都是极不规则的。

$[VMo_5O_{19}]^{3-}$，是向 V_2O_5 和 α- $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 的乙腈溶液中加入溶于甲醇的 Bu_4NOH 得到的。但迄今尚未从水溶液中分出 $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ 阴离子。

2. 钨钒酸盐

在 $[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ 中，$x=1$，2 的物种已确定。似乎也存在 $[V_3W_3O_{19}]^{5-}$ 物种。在 pH 2～3 时，$[VW_5O_{19}]^{3-}$ 是稳定的，并能可逆还原为 $[V^{IV}W_5O_{19}]^{4-}$，在 pH 3～5 时，$[V^{IV}W_5O_{19}]^{4-}$ 可稳定存在。$(CN_3H_6)_4V_2W_4O_{19}$ 的晶体结构也已测定，$[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ 在 pH 4～5 时可迅速生成，且可被还原为 $[V_2^{IV}W_4O_{19}]^{6-}$。

酸化及加热 $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ 的桔黄色溶液，可得到颜色较深的 Keggin 结构 $[(V)V_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)}$ $(x=2.3)$ 阴离子。它们的 K，Na 盐已被分离出来。$x=4$ 的阴离子虽能得到，但不稳定。作为 $[VW_{12}O_{40}]^{3-}$ 的取代物种 $K_7[(V)V_4W_8O_{40}]\cdot 2H_2O$ 已经被确认。还制得了取代的偏钒酸盐阴离子 $[(H_2)VW_{11}O_{40}]^{7-}$，其组成和结构已确定。

3. 铌钨酸盐

已从水溶液中分离出一系列铌钨酸盐，$[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ $(x=1\sim4)$。$[NbW_5O_{19}]^{3-}$ 的稳定存在的 pH 范围为 1.5～5。而 $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$ 稳定存在的 pH 范围增至 >8.5。IR、Raman 研究表明，$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ 和 $[Nb_4W_2O_{19}]^{6-}$ 都是顺式异构体。而 $[Nb_3W_3O_{19}]^{5-}$ 可能是“面式”异构体(C_{3V} 对称性)。$[NbW_5O_{19}]^{3-}$ 和 $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ 在电化学上都是可还原的。

4. 钼钨酸盐

关于 $[Mo_6W_6O_{41}]^{10-}$、$[Mo_3W_{15}O_{60}H_3]^{9-}$ 和 $[(H_2)MoW_{11}O_{40}]^{6-}$ 都有报道，但由于钼钨的化学性质极相近，所以分析是困难的。$[MoW_5O_{19}]^{2-}$ 和 $[Mo^{V}W_5O_{19}]^{3-}$ 的四丁基铵盐已进行了表征。也有报道关于制备了 $[Mo_3W_3O_{19}]^{2-}$ 和 $[HMo_2W_{10}O_{30}]^{5-}$ 的文章，但都需要进一步确认。

多阴离子这类化合物在拓扑性和电子的贮存、转移中具有独特的性质。这些多阴离子的组成大多具有高度对称的核心，经常采用准球形结构，此种结构是依据阿基米德和柏拉图的重要拓扑理论建立的。但迄今理解形成高核心式多阴离子的内在力量仍然是一个挑战。

有两条总的原理决定了多阴离子的结构：

①每个金属原子占有一个 MO_x 配位多面体(主要是八面体)，在这个多面体内，金属原子可被置换；

②认为八面体含有 3 个或更多个自由顶点的结构是不合理的，这即是 Lipscomb 规则。但今天也有报道不遵守这一规则的化合物出现，这需要进一步核实。

多阴离子可以充当独特的配体，其特殊性主要表现在是电子的优秀接受体。对于不饱和型、缺位型多阴离子，它们的数目极大，是一类活性很高的无机高分子配体，像 $[SiW_{11}MO_{39}]^{n-}$ 一类多阴离子可看作金属卟啉的无机类似物。多阴离子化学虽有 100 多年的历史，但新的结构类型的化合物仍在继续被发现。

参 考 文 献

[1] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. New York: Springerverlag. 1983. 王恩波等译. 杂多和同多金属氧酸盐. 长春：吉林大学出版社，1991

[2] Weakley T I R. Structure and Bonding. 1974, 18：131

[3] Pope M T, Müller A. Angew Chem Int. Ed. Engl. 1991, 30：34

[4] a) 堀智孝，矢崎笃，池田重良. 化学总说. 1993, 20：43, 54, 59
b) 佐佐木行美. 日本结晶学会(综合报告). 1975, 17：127

[5] 御园生诚．化学の领域．1981,35:519
[6] 泉有亮,大竹正之．化学總说．1982, **34** :116
[7] Kazanckuŭ л п. Усп. Хим. 1974, **43** :1137
[8] 郑汝骊,王恩波．化学通报．1984, **9** :12
[9] 王恩波,许林．化学通报．1992, **5** :5
[10] МАКСИМОВГ М, МАКСИМОВСКАЯ Р Н. Ж.Н.Х. 1992, **37** (10):105
[11] МАКСИМОВ Г М. Усп. ХИМ. 1995, **64** (5):480
[12] Keggin J F. Proc. R. Soc. 1934, **144A** :75
[13] Keggin J F. Nature. 1933, **131** :908
[14] 王恩波,单永奎等．化学学报．1991, **49** :774
[15] a) Kazanckuŭ Λ Π. Усп. Хим. 1989, **10** :50
b) Kazanckuŭ Λ Π. Усп. Хим. 1974, **2** :105
[16] So H, Pope M T. Inorg. Chem. 1972, **11** :1441
[17] 王恩波,张澜萃．中国科学．1992, **7** :673
[18] 王恩波,高丽华．化学学报．1988, **46** :757
[19] 王恩波,付国义．化学学报．1985, **43** :949
[20] 王恩波,王桂苹．科学通报．1992, **13** :1195
[21] Souchay P, Massart R. Compt. Rend. 1961, **253** :1699
[22] Fruchart J, Souchay P. Compt. Rend. Acad, Sci. 1968, **C266** :1371
[23] Lefebvre J, Chauveau F, Doppelt P. J. Am. Chem. Soc. 1981, **103** :4989
[24] Kautt W D, Krueger H. Z Naturforsch. 1967, **31A** :351
[25] Abessi M, Contant R, Thouvenot R. Inorg. Chem. 1991, **30** :1695
[26] Lefebvre J, Chauveau F, Doppelt P. J. Am. Chem. Soc. 1981, **103** :4589
[27] Day V W, Klemperer W G, Yangasaki A. Chem. Lett. 1990, 1267
[28] Mioic U, Colomban P, Novak A. J Mol. Struct. 1990, **218** :123
[29] Rocchiccioli - Deltcheff C, Thouvenot R. J. Chem. Res. 1977, 46
[30] Aveston J, Anacker E W, Johnson J S. Inorg. Chem. 1989, **62** :1791
[31] Miller F A, Carlson G L. Spectrochim. Acta. 1960, **16** :135
[32] Miyanaga T, Matsubayashi N. Chem. Lett. 1988, 487
[33] Miyanaga T, Yokoi, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989, **62** :1719
[34] 王恩波,高桂芬,周延修．东北师大学报(自然科学版). 1986, **3** :71
[35] Waugh J C T, Schoemaker D P, Pauling L. Acta Cryst. 1954, **7** :438
[36] Brown D H. J. Inorg. Nucl. Chem. 1960, **14** :129
[37] Ortega F. Inorg. Chem. 1984, **23** :156
[38] Wood J W. J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, **30** :253
[39] Baker L C W, Weakley T J R. J. Inorg. Nucl, Chem. 1966, **28** :447
[40] 瞿伦玉,陈亚光．高等学校化学学报．1991, **12** :1009
[41] Robert F, Tézé A. Acta Cryst. B 1981, **37** :318
[42] a. 瞿伦玉,毕丽华,陈亚光．高等学校化学学报．1992, **12** (12):1949
b. 瞿伦玉,牛增元．高等学校化学学报．1991, **12** (11):1434
[43] Fournier M, Massart, R. C.R. Acad. Sci. Ser. 1974, **C270** :875
[44] Fukushima H F, Kobayashi A, Sasaki Y. Acta Cryst. 1981, **B37** :6
[45] Strandberg R. Acta Chem. Scand. 1974, **A28** :217
[46] Johansson G, Pettersson L. Acta Chem. Scand. 1978, **A32** :407
[47] a) 刘景福,孟路,李贞子等．科学通报．1993, **38** (11):1000
b) 刘景福,王敏平,瞿伦玉等．无机化学学报．1992, **8** (3):311
[48] Evans H T, Gatehouse B M. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 505

[49] Matijević E, Kerker M, Beyer H. Inorg Chem. 1963, **2** :381
[50] Wang E B, Lu X H. Chem. J. Chinese Univ. 1989, **5** (3):199
[51] 王恩波,刘连利,沈恩洪等．高等学校化学学报．1991, **12** (12):1576
[52] Wang E B, Wu Q Y, Zhang B J. Transition Met. Chem. 1991, **16** :478
[53] 王恩波,吴庆银,黄如丹．中国稀土学报．1991, **9** (2):174
[54] 王恩波,刘连利,沈恩洪等,应用化学,1991,**8** (5):13
[55] 王恩波,吴庆银,王作屏等．应用化学．1991, **8** (3):13
[56] Wang E B, Wu Q Y. Chem. J. Chinese Univ. 1990, **5** (2):95
[57] Malik S A, Weakley T J R. J. Chem. Soc. 1968, **A** :2647
[58] Peacock R D, Weakley T J R. J. Chem. Soc. 1971, **A** :1836
[59] 王恩波,陆新红,赵世良等．中国科学，1990, **B2** :130
[60] 单永奎,刘宗绪,金钟声,卫革成,刘永盛,王恩波．中国科学，1990, **B8** :793
[61] 王恩波,胡长文,周延修．化学学报．1990, **48** :790
[62] 王恩波,胡长文,张云峰．科学通报．1991, **3** :197
[63] 王恩波,由万胜,胡长文．高等学校化学学报．1991, **12** (6):711
[64] 王恩波,由万胜,胡长文．高等学校化学学报．1991, **12** (10):1279
[65] Wang E B, Zhang L C. Chinese Chem. Letters. 1991, **12** (11):877
[66] a) 刘景福,陈新,王恩波等．化学学报．1988, **46** :1168
b) Liu J F, Ortega F, Sethuraman P et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992, (12):1901
[67] 王恩波,胡长文,周延修等．高等学校化学学报．1990, **11** (4):340
[68] 顾翼东,刘本耀．高等学校化学学报．1986, **7** (12):1072
[69] 刘本耀,顾翼东．高等学校化学学报．1989, **10** (5):453
[70] 刘本耀,冯安春,顾翼东．化学学报．1989, **47** :683
[71] 刘本耀,谢高阳,顾翼东．无机化学学报．1992, **8** (2):158
[72] Wang M, Gu Y D. Acta Cryst. 1988, **C44** :1503
[73] Che T M, Day V W, Francescni L C et al. 1985, **24** :4055
[74] Prout K, Daran J C. Acta Ctyst. 1978, **B34** :3586
[75] Hayashi Y, Toriumi K, Isobe K. J. Am Chem. Soc. 1988, **110** :3666
[76] 顾翼东．应用化学．1985, **2** (4):9
[77] 顾翼东,宋滠．化学学报．1985, **43** :827
[78] 顾翼东,宋滠,朱思三等．高等学校化学学报．1984, **5** (1):116
[79] 顾翼东,朱思三,邵翠珙等．应用化学．1989 **6** (6):1
[80] 顾翼东,宋滠,陈民勤．高等学校化学学报．1986, **7** (5):16
[81] 蒋安仁,庆骥,顾翼东．高等学校化学学报．1987, **8** (5):403
[82] 顾翼东,崔美芳．高等学校化学学报．1985, **6** (8):674
[83] 朱思三,岳斌,吴新国等．应用化学．1985, **8** (6):674
[84] 朱思三,岳斌,万国江等．应用化学．1992, **9** (3):41
[85] 岳斌,朱思三,谢高阳等．无机化学学报．1992, **8** (2):219
[86] 顾翼东,丁建平．高等学校化学学报．1990, **11** (2):115
[87] 丁建平,顾翼东．无机化学学报．1991, **7** (1):1
[88] 丁建平,顾翼东．无机化学学报．1991, **7** (1):285
[89] 谢高阳,纪冠珍,马士明等．无机化学．1988, **4** (2):130
[90] 金松林,顾翼东,孙晓伟．无机化学．1985, **1** (1):161

3. 多酸合成化学的新进展

3.1 含有机金属基团的多酸化合物

一般认为,在多阴离子中引入的杂原子是金属原子时,可以形成三种类型的化合物:

① 杂金属原子被引入多阴离子的骨架内部,其中有的 Keggin, Dawson 及 Anderson 结构的多酸化合物就是如此;

② 杂金属原子被二维的加成到多阴离子的骨架上,例如$[Mn(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$;

③ 杂金属原子包含在多阴离子的外壳骨架中,例如$[NbW_5O_{19}]^{3-}$。

其中后两类化合物,在以下诸方面给我们不少启示:

① 多阴离子的表面氧原子具有配位能力,各种金属基团可键合在其骨架表面上;

② 可用不同的金属基团修饰多阴离子的部分外部骨架结构;

③ 通过利用金属化合物的空穴配体代替 H^+,使金属氧酸盐的聚合能在不伴随缩合脱水条件下进行。

基于上述观点,不仅能够合成处于多酸化学与配位化学及金属有机化学边缘的多酸化合物,而且也同开发新型催化剂及利用固体金属氧化物进行各种烃的催化转化反应的基础研究等有机结合起来。

Klemperer 等人基于上述②的观点,在 1978 年合成了$[(\eta^5\text{-}C_2H_5)TiPW_{11}O_{34}]^{4-}$,意义重大,把多酸化学与金属有机化学有机地融合为一体,从而开辟了多酸有机金属化学的新的研究领域。此后,以①、②、③为基础,相继合成了不少多酸型有机金属化合物。

3.1.1 多阴离子加合有机金属基团的多酸化合物

利用多酸具有稳定骨架结构的特点,多阴离子的表面氧原子具有配位能力,可与各种金属基团结合形成新型化合物。在合成中一般使用六钨酸型的$[M_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)^-}$ (M = Nb, Ta), Keggin 型的$[SiM_xW_{12-x}O_{40}]^{(4+x)^-}$ (M = V, Nb)和 Dawson 型的$[P_2Nb_xW_{18-x}O_{62}]^{(6+x)^-}$等多阴离子。这些离子与其母体离子$[W_6O_{19}]^{2-}$、$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$及$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$相比,其负电荷升高,氧原子上的碱性也增强,因此,作为配体(给予体)是有利的,上述各种情况现均已离析出稳定的有机金属化合物。

1. 六金属氧酸盐$[M_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)^-}$ (M = Nb, Ta, x = 1, 2)型有机金属多酸化合物

用(Nb^VO^{3+})及(Ta^VO^{3+})取代$[W_6O_{19}]^{2-}$中的一个$(W^{VI}O)^{4+}$单元,得到$[NbW_5O_{19}]^{3-}$及$[TaW_5O_{19}]^{3-}$,再使它们与$[\eta^5\text{-}(C_5H_5)_3AcCl]$ (Ac = Th, U) 反应[2],迅速生成$[\eta^5\text{-}C_5H_5Ac(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ (M = Nb, Ta),反应式如下:

$$[\eta^5\text{-}(C_5H_5)AcCl] + 2(MW_5O_{19})]^{3-} \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Ac(MW_5O_{19})_2]^{5-} + Cl^-$$

其结构示于图 3-1,从图 3-1 中可以看到,U 原子连接了赤道上的 3 个 $\eta^5\text{-}C_5H_5$ 基,轴上的 2 个骨架 O 原子形成三角双锥结构。U 原子有选择地与 O—Nb 的端基氧原子键合,这是因为 O—Nb端基氧比 O—W 的端基氧具有更强的碱性及亲核性。

碱性更大的 ONbW 中的桥氧未参与配位,这可能与空阻有关。当 Ac = Th 时,Th—O 键具

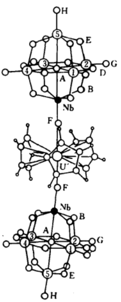


图 3-1 $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3U(NbW_5O_{19})_2]^{5-}$ 的结构
大圆表示金属原子(黑色实心圆为 Nb 原子),氧原子为中等圆,H 原子用小圆表示。W 原子上标 1~5 数字 氧原子上标 A~H

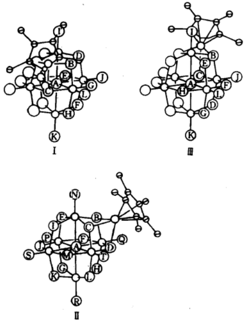


图 3-2 $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(cis\text{-}Nb_2W_4O_{19})]^{2-}$ 的 3 种非对映体
多阴离子中的白圈代表 Nb 原子,Rh 原子和 W 原子,圈中标有字母的为氧原子

有反应活性,25℃下在硝基甲烷中,使$[NbW_5O_{19}]^{3-}$与$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Th(TaW_5O_{19})_2]^{5-}$混合,生成混合多阴离子$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Th(TaW_5O_{19})(NbW_5O_{19})]^{5-}$。在乙腈中伴随 Th—O 键的断裂有如下离解平衡:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Th(TaW_5O_{19})_2]^{5-} + CH_3CN \rightleftharpoons [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Th(TaW_5O_{19})(CH_3CN)]^{2-} + [NbW_5O_{19}]^{3-}$$

含 2 个$(Nb^{V}O)^{3+}$基团的多阴离子 $cis\text{-}[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ 总电荷为 −4,亲核性有很大增加。因此,它能与含软金属离子的有机基团形成加合物。在乙腈中,同$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(CH_3CN)_3]^{2+}$反应,生成组成为$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(cis\text{-}[Nb_2W_4O_{19})]^{2-}$的 3 种非对映体,请见图 3-2,它们的比例是 1:1:1[3]$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh$ 基团对于顺位上的二个 Nb 原子可采取三种不同的立体配位方式,所以生成三种非对映体。有机金属基团同多阴离子上相邻的 3 个桥氧键合,端基氧不参与配位。若以$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(\mu\text{-}Cl)Cl_2]$为反应物,则只生成约等量的Ⅰ和Ⅱ两种异构体。在这一反应中首先发生$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(\mu\text{-}Cl)Cl_2]$的桥断裂反应,生成了缺位的$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)RhCl_2]$,ONb 的端基氧进攻其空位(根据多阴离子的氧原子的立体因素和电子因素),生成中间体$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)RhCl_2](cis\text{-}NbW_4O_{19})]^{4-}$,请见图 3-3。因此,Ⅰ和Ⅱ的生成经历了比Ⅲ能量更低的途径。由Ⅰ和Ⅱ转化为Ⅲ的异构化反应非常缓慢,但加入催化剂$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(CH_3CN)_3]^{2+}$,可加速转化。这是因为反应的进行经历了含 2 个$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh$ 基团的中间体进程,具体如下:

$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(Nb_2W_4O_{19})]^{2-}$ + $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh^*(CH_3CN)_3]^{2+}$ ⟶ $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(Nb_2W_4O_{19}Rh^*)+(\eta^5\text{-}C_5Me_5)]$ + $3CH_3CN$ ⟶ $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh^*(Nb_2W_4O_{19})]^{2-}$ + $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(CH_3CN)_3]^{2+}$。

如果仅从单纯的静电观点出发,可预想有 2 个或 3 个 ONbW 桥氧参与配位的异构体(Ⅰ和Ⅱ)更趋于稳定。然而,事实上Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ的生成比是 1:1:1。这不符合根据统计概率所测的生成比是 1:2:1,表明Ⅱ的结构难以形成。此外,若以 $Mn(CO)_3$ 基代替$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)$Rh 基,对应异构体Ⅱ的化合物$[(CO)_3Mn(cis\text{-}Nb_2W_4O_{19})^{3-}$的生成常数明显增大。在此反应中,有机金属基团键合在$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$上的某位置,其决定因素尚未弄清,但至少反应活性的桥氧不是定域在 Nb^V 周围。而多阴离子的表面电荷全部是非定域化的。

当使用可提供两个配体的有机金属化合物,如$[(\eta^4\text{-}$双烯$)M(CH_3CN)_2]^+$(M = Rb,双烯 = 二环庚二烯,M = I_5,双烯 = 环辛二烯)与多酸离子键合时,得到端氧与桥氧两种氧原子均配位的$[\{(\eta^4\text{-}$双烯$)M\}_5(Nb_2W_4O_{19})_2]^{3-}$(见图 3-5)。

该化合物具有由 2 个 $cis\text{-}[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ 与 5 个$(\eta^4\text{-}$双烯$)$M 所形成的架桥结构,其中多阴离子起到 5 齿配体作用。5 个$(\eta^4\text{-}$双烯$)$M 中有 2 个与 ONb 的桥氧和 2 个$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$架成桥。这种情况也与$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Cl(NbW_5O_{19})_2]^5$相同,只限于端氧,仅用 ONb 的氧原子与有机金属基团键合。M = Ir 的化合物在弱酸条件下,有机金属基团解离,变成$[\{(\eta^4\text{-}C_8H_{12})I_r\}_2H(Nb_2W_4O_{19})_2]^{5-}$($C_8H_{12}$ = 环辛二烯)。只有与 ONbW 或 ONb_2 桥氧原子键合的有机金属基团选择性地解离。另外,M = Rh 的化合物在氯仿中与 CO 反应,保持其骨架结构不变,生成$[\{(CO)_2Rh\}_5](Nb_2W_4O_{19})_2]^{3-}$[4]。

2. Keggin 型$[SiM_xW_{12-x}O_{40}]^{(4+x)-}$(M = V, Nb)及 Dawson 型$[P_2Nb_xW_{18-x}O_{62}]^{(6+x)-}$的有机金属多酸化合物

在乙腈中,$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(CH_3CN)_3]^{2+}$与 C_{3v}对称的 Keggin 型杂多阴离子 $\beta\text{-}[SiNb_3W_9O_{40}]^{7-}$反应,生成$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(SiNb_3W_9O_{40})]^{5-}$,如图 3-4 所示。该化合物具有 Cs 对称性,在乙腈中^{183}W NMR 数据为 δ = −49.2, −90.4, −101.0, −146.3, −151.1(Na_2WO_4 为基准物),其强度比为 2:2:2:2:1。$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)$Rh 选择性地键合在 3 组 NbW_2 构成的 B 型位上,因空阻而不与 Nb_3 构成的 A 型部位键合[5]。具有同样结构的$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(SiV_3W_9O_{40})]^{4-}$也已被合成。通常含一个 $\eta^5\text{-}C_5H_5$ 基团的 Ti^{IV} 化合物对水是不稳定的,但对杂多阴离子的化合物却十分稳定[6]。

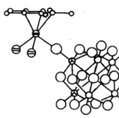


图 3-3 中间体$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)RhCl_2(cis\text{-}Nb_2W_4O_{19})]^{4-}$的预想结构图

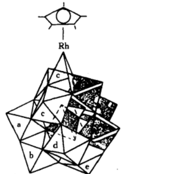


图 3-4 $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(SiNb_3W_9O_{40})]^{5-}$的结构
黑色八面体代表 NbO_6,标记字母的八面体表示 WO_6,中心四面体为 SiO_4

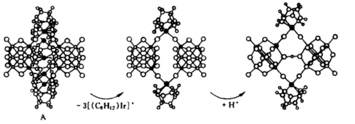


图 3-5 $[\{(\eta^4\text{-双烯})M\}_5(Nb_2W_4O_{19})_2]^{3-}$ 结构图

Dawson 型多阴离子$[P_2Nb_3W_{15}O_{62}]^{9-}$，是利用 n-Bu_4NOH 分解乙腈中的$[P_4Nb_6W_{30}O_{123}]^{16-}$而得到的。使$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Rh(CH_3CN)_3]^{2+}$与该多阴离子反应，生成$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(P_2Nb_3W_{15}O_{62})]^{(n-)}$[7]。该化合物在水溶液中$^{183}W$ NMR 光谱信号为：$\delta = -128.9(J_{wa-wb} = 18.1Hz)$，$-152.6(J_{wc-wb} = 24.6Hz)$，$-185.2(J_{wb-wa} = 18.1Hz$，$J_{wb-wc} = 24.6Hz)$($Na_2WO_4$ 为基准物)；它们的强度比是 1:2:2。这些信号分别被指认为图 3-6 所示的 a,b,c 层 W 原子，表明有机金属基团选择性地与 Nb_3 构成的 B 型部位结合。具有同样结构的$[\{(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Ir\}P_2Nb_3W_{15}O_{62}]^{8-}$也被合成出来[8]。对于像 Keggin 型及 Dawson 型这样的大的多阴离子，有机金属基团键合部位的高选择性，的确是个十分有趣的问题，其原因尚有待今后详细研究。

3. 其他多阴离子的有机金属多酸化合物

有机金属基团加合在$[V_4O_{12}]^{4-}$离子上所形成的有机金属多酸化合物已被研究。在有机溶剂中，VO_3^-与$[(\eta^4\text{-}C_8H_{12})IrCl_2]$反应，即得$[\{\eta^4\text{-}C_8H_{12}Ir\}_x(V_4O_{12})]^{(4-x)^-}$ $(x = 1,2)$[9]，当使用$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2Rh(CH_3CN)_2]PF_6$($C_4H_7$ = 2-甲基烯丙基)的时候，生成金属 η^3-烯丙基直接键合在多阴离子上的化合物$[\{(\eta^3\text{-}(C_4H_7)_2Rh\}_2V_4O_{12}]^{2-}$(图 3-7)[10]。

该化合物与 CO 以及 $P(OEt)_3$ 反应，变成 η^3-烯丙基还原耦联的二烯化合物$\{(\eta^4\text{-}C_8H_{14})$

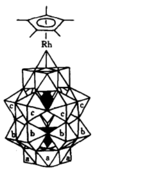


图 3-6 $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh[P_2Nb_3W_{15}O_{62}]^{7-}$的结构

未标字母八面体代表 NbO_6，字母标记八面体为 WO_6，内部四面体表示 PO_4

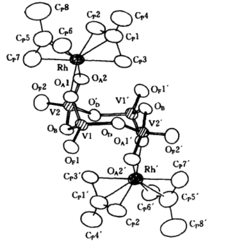


图 3-7 $[\{(\eta^3\text{-}(C_4H_7)_2Rh\}_2V_4O_{12}]^{2-}$的立体图

黑椭圆表示 Rh 原子，

带斜线的椭圆表示 V 原子

$Rh^{I}\}_2(V_4O_{12})^{2-}$($C_8H_{14}$ = 2,5-二甲基-1,5-己二烯)，无论哪种情况都是$[V_4O_{12}]^{4-}$中相邻的 2 个 OV 的端氧参与配位。固体中，V_4O_4 构成的 8 环构象为舟-舟型[11]，而 Ir、Rh 的双烯化合物为扭曲的椅型，η^3-烯丙基化合物采取扭曲的舟-椅型，即因配位的有机金属基团种类及性质的不同，环的构象发生敏感的变化。

Keggin 型多阴离子$[YW_{12}O_{40}]^{x-}$[Y = Si, x = 4, Y = P; x = 3)的表面氧原子的亲核性弱，因此，迄今尚未发现它们与有机金属基团结合的化合物。近年，在多阴离子的晶格间引入配位不饱和且反应活性高的有机金属阳离子$[(PPh_3)_2Rh(CO)]^+$，$[(PPh_3)_2IrH_2]^+$，合成了稀有的化合物$\{(PPh_3)_2Rh(CO)\}_4SiW_{12}O_{40}$[12,13]，$[\{(PPh_3)_2IrH_2\}PMo_{12}O_{40}]$[14]。

这两种化合物与自由的$[(PPh_3)_2Rh(CO)]^+$及$[(PPh_3)_2IrH_2]^+$相比，具有明显不同的催化性能，前者可有效地催化链烯的醛基化及羰基化反应，后者对链烯及芳香族化合物的 C—H 键具有活化能力。但至今尚未预见其结构。因此，对于多阴离子如何稳定反应性高的有机金属基团，或它们在上述催化反应中的作用机理尚不清楚，有待进一步探讨。

3.1.2 多阴离子 M_5O_{18}和 $YM_{11}O_{39}$(M = Mo, W; Y = Si, P)骨架中引入有机金属基团的化合物

用有机金属基团取代六金属氧酸盐离子$[M_6O_{19}]^{2-}$(M = Mo, W)及 Keggin 型多阴离子$[YM_{12}O_{40}]^{x-}$(M = Mo, W; Y = Si 时，x = 4; Y = P 时 x = 3)骨架结构中的 M = O 基团，合成了它们的有机金属多酸化合物。Mo^{VI}和 W^{VI}的结晶半径分别为 0.073nm 和 0.074nm，因此，在合成中使用了与此值接近的 Ti^{IV}(0.075nm)所形成的有机金属化合物。下面介绍具有六金属氧酸盐型骨架及 Keggin 型骨架的有机金属多酸化合物。

使$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiCl_2]$与$[Mo_2O_7]^{2-}$反应，可生成$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-}$：

$$2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiCl_2] + 5[Mo_2O_7)]^{2-} + H_2O \longrightarrow 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-} + 4Cl^- + 2C_5H_5$$

请见图 3-8。Ti^{IV}形成 4 个 Ti—O—Mo 键，生成笼型结构。

在乙腈中，酸性条件下同 WO_4^{2-}反应直接合成具有同样结构的 W 的化合物。由于$[\eta^5\text{-}C_5H_5]$Ti 基团被引入多酸骨架，使氧原子向 Ti 原子一侧发生位置偏移。与$[(CO)_3Mn(CH_3CN)_3]^+$反应后，生成加合 $Mn(CO)_3$ 基团的稳定化合物$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti\ Mo_5O_{18}\{Mn(CO)_3\}]^{(2-)}$[15]。此外，用 W 及$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)$Ti 代替 Mo 及$[\eta^5\text{-}C_5H_5]$Ti，也合成了相应衍生物[16]。对于两个以上有机金属基团参与骨架形成的例子尚未见报道。

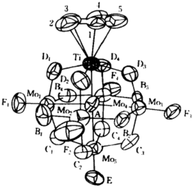


图 3-8 $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-}$的结构图
黑椭圆代表 Ti 原子

此外，$[(CH_3PO_3)_2Mo_5O_{15}]^{4-}$及$[(H_3NCH_2CH_2PO_3)_2Mo_5O_{15}]^{2-}$早有报道，$[(OPO_3)_2W_5O_{15}]^{6-}$的铯盐也有报道，膦酸酯$[(RPO_3)_2W_5O_{15}]^{4-}$，R = C_6H_5，$CH_2CH_2NH_3^+$[17]也已制出。^{17}O 和^{183}W 的 NMR 谱表明，温度达 -38℃，该阴离子在乙腈中是立体易变的。单一的钨共振线(δ = 156)显示了钨与两个等价磷核的偶合(J = 1.95Hz)，钨的共振单线与静态结构是不一致的。请见图 3-9。

静态结构具有对称性截然不同的三种钨原子(2:2:1)。其结构可看作由两个 RPO_3 基团和一个由共角 WO_4 四面体构成的环组成的疏松聚集体。

从 Keggin 型多阴离子，如 α-$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$中去掉一个 W = O，而形成缺位型 α-$[PW_{11}O_{39}]^{n-}$，

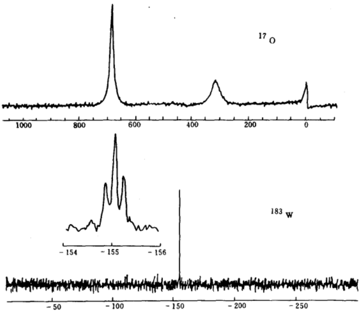


图 3-9　33℃，在 CD_3CN 中 $[(C_5H_5PO_3)_2W_5O_{15}]^{4-}$ 的 ^{17}O，^{183}W 的 NMR 谱

这是比较容易合成的。

将 $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti$ 基团引入其空缺位，合成了化合物 $\alpha\text{-}[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(PW_{11}O_{39})]^{4-}$。该化合物不易水解，比较稳定。但其桥氧 ^{17}O 的化学位移同相应的 $\alpha\text{-}[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 及 $\alpha\text{-}[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 相比，均向高场方向移动，表明多阴离子表面负电荷明显增加。另外，使 $[SiMo_{11}O_{39}]^{8-}$ 及 $[PW_{11}O_{39}]^{n-}$ 在乙腈中与 $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2FeSnCl_3]$ 及 $[(\eta-C_7H_8)_2RhSnCl_3]$ 反应，则分别生成 $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2FeSnSiMo_{11}O_{39}]^{5-}$ 及 $[(\eta^4\text{-}C_7H_8)_2RhSnPW_{11}O_{39}]^{4-}$[18]。另一方面，在 pH = 8.0 ~ 8.6 的水溶液中，将 WO_4^{2-}，$[H_2PO_4]^-$ 及 $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2FeSnCl_2]$ 混合时，生成以 2 个 Sn 有机金属基团取代 Keggin 结构中 2 个 W = O 的取代型化合物[19]。

$[PW_{10}(SnC_6H_5)_2O_{38}]^{5-}$ 和 $[P_2W_{16}(SnC_6H_5)_2O_{60}]^{8-}$，前者的 ^{31}P NMR 光谱有 4 条线：$\delta = -8 \sim -9.2$；$^2J_{(P-Sn)}$：16 ~ 20Hz，这与存在几何异构体是一致的。

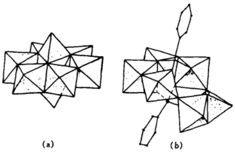


图 3-10　有机胂钼酸盐结构
(a) $[(CH_3AsO_3)_2Mo_6O_{18}]^{4-}$（结构 A）（其中的甲基占据了自由四面体顶点）；
(b) $[(C_6H_5AsO_3)_2Mo_6O_{18}(H_2O)]^{4-}$（结构 B）（水分子用空圆圈表示）

3.1.3　As_2M_6 有机金属化合物

Pope 曾指出，在与 P_2Mo_5 形成的相同 pH（约 3 ~ 5）条件下，有机胂酸盐 $RAsO_3^{2-}$

生成含有钼酸盐和钨酸盐阴离子的2:6物种，有二种形式的钼胂酸盐阴离子已经确证，见图3-10，B是A的水合形式，水分子占据了两个钼原子之间的桥位，A和B型阴离子的盐都可从水溶液中结晶出来，并可用固体IR和Raman光谱加以区别。然而，在水溶液中，只有B型容易察觉，B型向A型的转变只在绝对无水的非水溶液中才能进行。在80℃于乙腈中，苯基胂酸盐化合物的^{17}O光谱累加时，可能发生这种脱水作用。即可将产生的^{17}O光谱解释为A结构，这可能已经暗示了快速交换的B结构。从B结构可见，金属原子呈非平面排列，有机胂酸盐基团的对称性不是等同的。所以发生的立体变构过程，可能是通过六个桥位之间的水交换实现的，这种交换造成了B结构的非平面Mo_6环的假旋转和倒反。

相应的钨酸盐已分离为去质子的B型阴离子$[(RAsO_3)_2W_6O_{19}H]^{5-}$。这种阴离子支持上述机理。对苯基衍生物的X-射线研究表明，OH^-占据了钼酸盐中桥基水分子的位置。两个对称性不同的R基的光谱在pH降低时发生合并，请见图3-11。

$[(CH_3AsO_3)Mo_6O_{18}(H_2O)_6]^{2-}$阴离子的胍盐，结构如图3-12，这个结构是由六个共角MoO_4四面体组成的一个环，$CH_3AsO_3^{2-}$阴离子和六个水分子通过弱键连于环上，从而每个Mo原子都是六配位。

Besecker和Klemperer在沸腾的乙腈中[20]，用$[(OC)_3M(NCCH_3)_3]PF_6$与多阴离子作用，得到了$[(OC)_3M(Nb_2W_4O_{19})]^{3-}$的四丁基铵盐，M = Mn, Re。从$^{17}O$ NMR中推测，这类化合物所包含的顺式$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$阴离子，是通过表面三个桥氧以类似于$[Mn(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$中的$[Nb_6O_{19}]^{8-}$的方式起三齿配体作用。

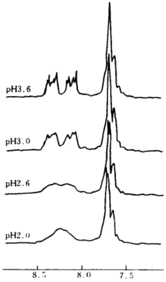


图3-11 $[(C_6H_5AsO_3)_2W_6O_{18}(OH)]^{5-}$溶液的质子NMR光谱
（显示了苯基邻位质子共振线的合并）

3.1.4 含八和十二金属原子的有机金属化合物

1979年Adams等[21]报道了$(NH_4)_6[(HCO)_2Mo_8O_{28}]\cdot 2H_2O$的结构，它是通过向七钼酸铵溶液中加入甲酸制得的。

$[(H_3NC_6H_4AsO_3)_4Mo_{12}O_{34}]$的结构请见图3-13。它在各个方面都类似于$[(HOAsO_3)_4Mo_{12}O_{34}]^{4-}$的结构。

3.1.5 具有新骨架结构的有机金属多酸衍生物

有机金属多酸化合物的合成，大多数是利用已知的多阴离子，或通过H^+进行金属含氧酸离子间的缩合脱水，而形成多酸骨架结构的合成条件。这样合成的化合物是离子性的，并保留着多酸的结构与性质。

若利用有机金属化合物的配体空位代替H^+，不伴随缩合脱水就能发生金属氧酸盐离子的聚合。通过控制有机金属基团的可利用的配位数、电荷、反应条件等因素，能够合成分子性的具有未知结构骨架的化合物。这种化合物的合成首例是$[\{(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_3)_2Mo\}_2Mo_2O_8]$[22,23]。它是由具有2个可利用的配位原子的$[(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_3)_2MoCl_2]$与$MoO_4^{2-}$的反应得到的。4个Mo原子与2个$\mu_3$-O原子，2个$\mu_2$-O原子构成平面结构，请见

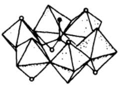


图 3-12 [$(CH_3AsO_3)Mo_6O_{18}(H_2O)_6$]$^{2-}$结构图
水分子用空心圆圈代表，甲基用实心点代表



图 3-13 [$(H_3NC_6H_4AsO_3)_4Mo_{12}O_{34}$]结构图

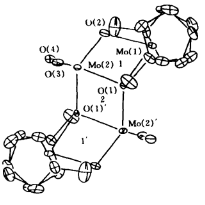


图 3-14 [{$(\eta^5$-$C_5H_4CH_3)_2Mo\}_2Mo_2O_8$]结构图

图 3-14。

其氧化物骨架是通过 MoO_4^{2-} 的二聚形成的，而不是由脱水缩合形成的。其中 Mo（1）与 Mo（2）的形式氧化数分别为 +4 和 +6，具有四方形及 5 配位的三角双锥结构。Mo（1）…Mo（2）间距离是 0.331nm，不存在混合价态原子间相互作用。除此之外，还得到了具有平面结构的 [{$(\eta^5$-$C_5H_4CH_3)_2Ti\}_2$（μ_2 - $MoO_4)_2$]。但在该化合物中，2 个 MoO_4 单位没进行二聚，Mo 原子保持 4 配位的四面体结构独立存在。这是由于在 Ti—O—Mo 键中，Ti—O 键比较弱，O—Mo 键保持双键特性，使 Mo 原子缺少接受来自其他 MoO_4 基团中氧原子的配位能力所致。此外，O—Ti—O 的键角大，也是妨碍 MoO_4 单元二聚的原因。

当与可提供 3 个配位位置的[$(\eta^5$-$C_5Me_5)Rh(\mu$-$Cl)Cl]_2$ 反应时，按下式可得中性的三重立方体型化合物[{$(\eta^5$-$C_5Me_5)Rh\}_4Mo_4O_{16}$]：

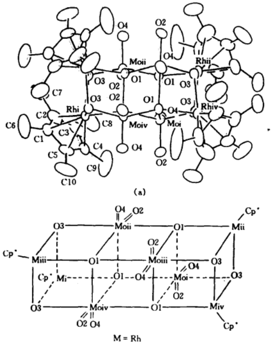
$$2[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh(\mu\text{-}Cl)Cl]_2 + 4MoO_4^{2-} \longrightarrow [\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_4Mo_4O_{16}] + 8Cl^-$$

使用 WO_4^{2-} 时也生成同样化合物。有机金属基团占据立方体外侧的两个角，由 Mo_4O_4 构成内侧立方体。Mo 原子采取扭曲的六配位八面体结构。

这种情况氧化物部分是由 MoO_4^{2-} 的四聚形成的，这类骨架结构在以往的多阴离子中还未曾发现，见图 3-15。该化合物 1 在甲醇中是稳定的，但加少量对苯二酚时，部分键发生断裂，变成甲氧基配位的不完整的二重立方体型化合物 2。化合物 2 在二氯甲烷中二聚后生成 4 个立方体并列的多酸衍生物 3，见图 3-16。

由于$(\eta^5$-$C_5Me_5)$Rh 基团的排斥电子作用，使桥氧原子具有反应活性，金属 - 氧键的断裂及重新生成可在温和条件下进行。

若用 VO_3^- 作为金属氧酸盐离子，可得到中性四重立方体型的、[{$(\eta^5$-$C_5Me_5)$Rh}$_4V_6O_{19}$]，请见图 3-17。4 个（η^5-C_5Me_5）Rh 基团占据立方体角顶，氧化物部分具有六金属氧酸盐型的 V_6O_{19} 骨架结构。自由的 [V_6O_{19}]$^{8-}$ 迄今尚未见报道，可能不稳定。但通过与



(a)

(b)

图 3-15 $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_4Mo_4O_{16}]$的结构图及模型图(M = Rh)

(a)结构图；(b)模型图

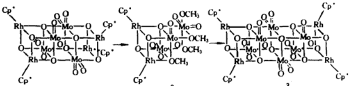
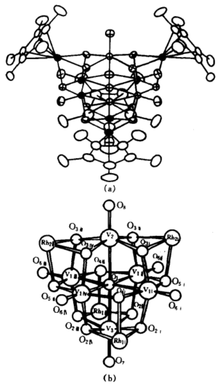


图 3-16 $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_4Mo_4O_{16}]$发生部分键断裂示意图

有机金属基团配位则稳定了。该化合物不论对水还是对有机溶剂（甲苯、二氯甲烷）均可溶解。$ORhV_2$ 的桥氧是活性的，可与体相水分子中的氧原子进行选择性交换，这与 $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ 以其端基氧原子进行选择性地交换是不同的。在酸性水溶液中，$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh]^{2+}$ 逐步解离出来，生成 $H_{2n}[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_{4-n}V_6O_{19}]$ $(n=1,2)$。该系列化合物若与其他有机金属化合物，例如，$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Ir(CH_3CN)_3]^{2+}$ 共存时，生成 $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_{4-n}\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Ir\}_nV_6O_{19}]$ $(n=0\sim4)$[24]。这些多酸衍生物已成为链烯氧化反应的催化剂前驱体，或是具有很好的非线性光学效果的一类化合物。

当进一步使用能够提供 4 个配体的有机金属化合物 $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)MoCl_4]$ 进行合成时，不引入金属氧酸根离子，生成以有机金属基团与氧原子为主体而构成的 $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)$



(a)

(b)

图 3-17 $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Rh\}_4V_6O_{19}]$

(a)立体结构图;(b)模型图

$MoOCl]_2O$, $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)MoO_2]_2O$[25]。近年来，开始系统的合成具有有趣结构的该类化合物[26]，而且它们与多酸化学间的密切关系也正被深入研究。

我国学者刘本耀、顾翼东等 1989 年合成了三苯基锑合二钼四正丁基铵盐[27]，是将 MoO_3 加入到 10%(η-$C_4H_9)_4NOH$ 水溶液中，搅拌溶解为无色透明溶液，在沸水浴中浓缩除去水分，得无色细针晶 $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2MoO_4$。溶于 1:1 CH_3OH 和 CH_2Cl_2 混合溶剂，慢慢滴入 $(C_6H_5)_3SbI_2$ 的 CH_2Cl_2 溶液，最终得 $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2[(C_6H_5)_3Sb(MoO_4)_2]\,3H_2O$。为研究有机基团对有机胂含钼酸盐类型的影响，试验了 3-硝基-4-羟基苯胂酸与钼酸钠在 pH 为 3～5 条件下的反应。制得二种新化合物：$(NH_4)_6[(3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}OHC_6H_3As)Mo_6O_{25}]$ 和 $[CN_3H_6]_6[(3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}OHC_6H_3As)_2Mo_6O_{25}]$[28]。选取在不同位置上具有一个取代硝基的苯基胂酸，制备了 5 种新的 $[(ArAs)_2Mo_6O_{25}H]^{5-}$ 型钼的多酸盐[29]。

含有机金属基团的多酸化合物，由于在这类化合物的同一分子内，同时含有软金属离子和硬金属离子，且具有金属—碳及金属—氧两种键，所以可发现在反应性及物性方面具有复杂性质。它们虽具有较大分子量，但有的可溶于水及有机溶剂，在结构上类似于氧化物的部分结构。我们相信，通过对这类化合物特征的深入研究，除了使该领域作为独立学科发展的同时，对于其边缘学科的催化化学或固体化学的发展也将有较大促进。

3.2 多酸的异构体化学

3.2.1 简史

Werner 在研究无机配合物中，发现不论是四配位的配合物，还是六配位的配合物都存在不少几何异构体，但在当时多酸中的异构体不多。当然目前对多酸的异构体有更多的了解。在多酸中的几何异构不是像 Werner 配合物那样，以顺、反来表示。杂多酸的几何异构体的本质，在发现多酸近一个世纪后才弄清。

①1864 年 Marignace 在合成 $SiW_{12}O_{40}{}^{4-}$ 时，发现它们的酸和盐中存在几何异构体，它们分别将：

$2K_2O\cdot SiO_2\cdot 12WO_3\cdot 18H_2O$——称为硅钨酸钾

$2K_2O\cdot SiO_2\cdot 12WO_3\cdot 9H_2O$——称为钨硅酸钾

这种异构体的存在 Coupax 在 20 世纪初曾给以确证：将水玻璃和 Na_2WO_4 水溶液酸化成为硅钨酸，而将 Na_2WO_4 水溶液变成酸性再加水玻璃成为钨硅酸。结晶型分别是六方和斜

方，颜色前者白色，后者稍黄，前者含 18 水后者含 9 水。Souchay 将它们分别称为 α-型和 β-型。

②Werner 的 弟子 Pfeiffer 认为中心 Si 是六配位的，并且配位的氧有二种，把上述异构体可看成是顺式和反式。

但在当时，Keggin 小组曾以怀疑的眼光看待这种异构体的存在，他们认为像这种对称性极高的多酸，不可能存在几何异构体（Keggin 结构是 1934 年确定的）。

Signer 根据 X-射线粉末法，没有确证 12-钨硼酸存在异构体。Kraus 也由 X-射线数据否定了 12-杂多酸异构体的存在。

③直到 1941 年柏林的 Jahr，最早提出 12-杂多酸中有可能存在异构体。Jahr 在柏林是 Rosenheim 的继承者，多酸溶液化学的创始人——Jander 的助理教授。有人将与 Keggin 结构形式相同的结构称为"Jahr"结构。甚至有人认为只有 Jahr 结构才是 12-杂多酸的真正结构，例如 $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ 有三重对称，由 4 个 W_3O_{13} 单元形成的键是不同的。Keggin 结构认为，W_3O_{13} 相互的键是由于共有八面体顶点而产生的。而 Jahr 结构中却完全共有棱。

④1970 年美国的 Baker 指出，除了 Keggin 及 Jahr 的一组异构体模型外，应有一种中间体，即存在三种异构体是可能的。进而指出 Keggin 和 Jahr 模型可能存在 5 种异构体即 α、β、γ、δ、ε。Figgis 也 指出 11-，12-，17-，18-杂多酸衍生物存在几何异构体的可能性。

⑤1973 年山村和佐佐木证实了 β-$K_4SiW_{12}O_{40}\cdot 9H_2O$ 的存在。一般地讲，β-型在水溶液中不稳定易变成 α-型。碱存在会促进这个反应，而有机溶剂会明显的推迟这一过程的进行。

3.2.2 异构体的结构

1. α-12 杂多化合物

前已述及，α-Keggin 结构是由 4 组三金属簇（M_3O_{13}）围绕杂原子所形成的四面体的笼型结构。

①阴离子的对称性为 Td，可由 Td→C_{3v} 或 C_{2v}。

②中心原子可以是：B、Si、P、As、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ti、Zr、Ga 等。配原子可以是 Mo、W 等。迄今 X-射线分析已在 12-Mo－P^{5+}、As^{5+}、Si^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+} 的酸、盐和 12-W－P^{5+}、B^{3+}、Ge^{4+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{3+} 的酸、盐中进行。

③应明确，理想的 Oh、Td 对称性的阴离子的概念，并不认为氧原子是一个大的球体。因此对结构的描述可能导致认为阴离子内部存在大空间的错误印象。M—O（金属和氧之间）键的长度，取决于杂原子（中心原子）。如果杂原子具有金属性，例如 Co^{3+} 在 $CoW_{12}O_{40}{}^{5-}$ 中，四面体明显变形，则沿 C_2 轴拉长。在 $CoW_{12}O_{40}^{5-}$ 中的 Co^{3+} 离子处于不规则的四面体范围内。

一些金属做杂原子的杂多化合物，其形成是很困难的，因为对他们来讲要由八面体→四面体配位，需要相当的能量。

在水溶液或含氧有机溶剂中，杂多化合物有较大的溶解度。这种溶解性不能用很低的晶格能和阳离子的溶剂化作用给以解释。因为晶格能对杂多化合物的作用并不显著。

现已确定，α-Keggin 结构的阴离子，在水溶液中仍保持自己的高对称性。对水溶液的 $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ 和 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ X-射线分析指出，所得到的结果与实际存在的 12-W 原子的形式一样——立方八面体结构。

关于 α-Keggin 结构的其他数据，在第 2 章的 2.1 中已详细介绍，这里不多谈了。

2. β-杂多化合物，及 γ、δ、ε 体

若 α-体中的三个共边的 M_3O_{13} 中的一个 M_3O_{13} 三金属簇，绕 C_3 轴旋转 60°则得 β-体。阴离子的整体对称性由 Td 降到 C_{3v}。同样，α-异构体中的两个相对的 M_3O_{13} 簇同时旋转 60°则得 γ-异构体。若 3 个 M_3O_{13} 簇同时旋转 60°，得 δ-体。若 4 个（组）$M_{13}O_3$ 簇同时旋转 60°，得 ε-体。请见图 3-18。

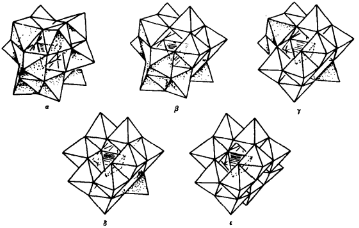


图 3-18 Keggin 结构(α)的五种 Baker－Figgis 异构体(即 β-、γ-、δ-和 ε-结构)

与 α-结构相比，β-结构旋转基与阴离子其余部分的新型共角 W—O—W 连接，使 W…W 距离缩短(0.365nm，而 α-是 0.372nm)，W—O—W 夹角变得更锐(~ 145°，α-结构是 ~ 155°)，这两个特点，可能是 β-结构稳定性低于 α-结构的原因，即增加了库仑斥力，不利于 $p\pi$-$d\pi$ 的相互作用。对于 γ-结构或 δ、ε 结构与 α、β 结构相比，共边连接的八面体数目有所增加，从库仑斥力的角度来说是不利的。同多阳离子$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$具有 ε 结构，而在这种结构中库仑斥力和 π 键不是重要的因素。

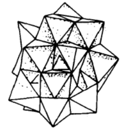


图 3-19 与阴离子的假 C_3 轴成直角的$[V_{19}O_{40}]^{9-}$的侧视图 暗色的八面体和中心四面体构成了 Keggin 阴离子 ε-异构体的手性部分(图 1)，如图所示，该结构的其余部分由三脚的 VO_4 四面体和 VO_5 四方锥构成

关于 β-异构体，一般有如下规律：

① 所有氧化型的 β-异构体，都可自发的异构化为 α-异构体。它们的异构化速度不同，例如 β-PMo_{12}异构化为 α-PMo_{12}只需几秒钟，而 β-SiW_{12}则在 150℃下约需几个小时；

② β-异构体的极谱还原波与 α-异构体的一致，只是 β-异构体的电位略正。这说明还原型的 β-异构体比 α-异构体更稳定；

③ 还原型的 β-异构体的吸收光谱，与相应的 α-异构体的吸收光谱不同。

Johnson[32]制得 $K_8[V_6^{IV}V_{13}^{V}O_{49}H]\cdot 11H_2O$，这被认为是 Keggin 结构 ε-异构体的衍生物，请见图 3-19。它是由 18 个 VO_n 多面体包围一个 VO_4 四面体。暗色部分的多面体的钼原子构成了假设的 ε-$[V_{12}^{V}O_{40}]$中的手性部分，它的表面有 6 个三脚架式的 VO_4 四面体和一组三个共角 VO_5 四方锥，阴离子整体保持 C_3 对称性。

目前已合成的 1:12 系列杂多化合物的异构体大致有：

① α-型：W 系中心离子：P^{5+}、As^{5+}、Si^{4+}、Ge^{4+}、Ti^{4+}、V^{5+}、Co^{3+}、Fe^{3+}、B^{3+}……

Mo 系中心离子：P^{5+}、As^{5+}、Si^{4+}、Ti^{4+}……

② β-型：W 系中心离子：Si^{4+}、Ge^{4+}……

Mo 系中心离子：Si^{4+}、P^{5+}、As^{5+}、Ge^{4+}……

β-$K_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 9H_2O$，$K_4[\beta_1\text{-}SiMoW_{11}O_{40}]\cdot 9H_2O$ 和 $Na_9[\beta\text{-}SiW_9O_{34}H]\cdot 23H_2O$ 等已有单晶测定。

3.2.3 位置异构体

正如前面所述，通过三金属簇 M_3O_{13}旋转，可产生几何异构体。但通过配(多)原子的置换也可产生异构体——位置异构体。例如，$[XM'xM_{12-x}O_{40}]^{m-}$ 及 $[X_2M'_xMo_{18-x}O_{62}]^{n-}$，如 M = Mo，当用 M'x(V,W)取代 Mo 时，可形成$[X_2V_2Mo_{16}O_{62}]^{n-}$混配型多阴离子，它是由于 V、W、Mo 之间的位置不同而产生的异构体。由于 V、W、Mo 在分散本领上差不多，X-射线很难确定阴离子中 V 原子的位置，这时 NMR 对于研究位置异构体显示极重要地位。表 3-1 列出了混配型多阴离子的位置异构体的数目。

表 3-1 $[XM'xM_{12-x}O_{40}]^{m-}$ 的位置异构体数目

x	α-结构	β-结构	x	α-结构	β-结构
1	1	3	4	27	90
2	5	14	5	38	142
3	13	43	6	48	166

从中我们看到，位置异构体的数目是十分庞大的。有人曾做过含有$[PV_4W_8O_{40}]^{7-}$位置异构体溶液的^{31}P NMR 谱，请见图 3-20。

此外，当杂原子与多原子互换时也可以产生位置异构体。例如 $Fe^{III}W_{11}Co^{II}$ 和 $Co^{II}W_{11}Fe^{III}$。

配位衍生物异构体——这是由于多酸阴离子为不饱和结构时，其反应活性极强，从而可产生金属离子与其配位得到的配位衍生物异构体，迄今对其研究不多。

3.2.4 1:11 系列杂多化合物的异构体

近年来，Contant，Souchay 小组由山村、佐佐木的 β-$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$模型出发，推论$[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$也应有异构体，并认为在溶液中有 α，β_1，β_2，和 β_3 四种异构体。

β_1，β_2，β_3－异构体，当在 β-XM_{12}中失去的 MO_6，距离旋转 C_3 轴的三金属簇最远时为 β_1-XM_{11} 异构体。

β_2-XM_{11}：即在 β-XM_{12}中失去的 MO_6，与距离旋转 C_3 轴的 M_3O_{13}相邻时得 β_2 体。

β_3-XM_{11}：即在 β-XM_{12}中失去的 MO_6，是旋转 C_3 轴的 M_3O_{13}之内时得 β_3 体。

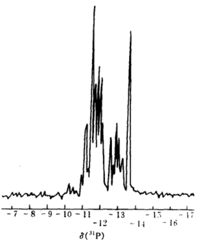


图 3-20 含有$[PV_4W_8O_{40}]^{7-}$位置异构体溶液的^{31}P NMR 光谱

也就是说，当从完整的 Keggin 杂多阴离子中，失去一个 MO^{n+} 时：

对于 α-XM_{12}，只能得到 α-XM_{11}，而 β-XM_{12}，则可得 β_i-$XM_{11}\begin{cases} i=1 \\ i=2 \\ i=3 \end{cases}$，请见图 3-21。

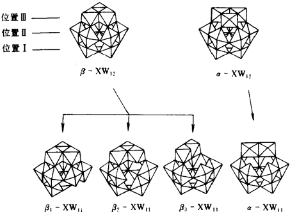


图 3-21　由 α、β-XM_{12}→α-XM_{11}，β_1，β_2，β_3-XM_{11}示意图

结果表明，旋转和未旋转的 W_3 基之间的 W……W 短间距的数目其相互关系按 β_1→β_2→β_3→α 顺序减少。在 25℃时，pH = 5，SiW_{11} 异构体半衰期的估计值是：β_1 = 11h，β_2 = 7.5h，β_3 = 4.5h。在过量钨酸盐存在下，酸化这三种异构体，立即生成 β-SiW_{12}，将首先生成 β_2-SiW_{11}。在 XW_{11} 中 X = Si，Ge 的 β_1，β_2，β_3-异构体都已制得[33]。

1952 年制得 β-$SiMo_{12}$[34]，已有文献报道制备纯 β-异构体方法[35]。但直到 1980 年[36]才由 β_1-SiW_{11} 制得 $K_4SiW_{11}MoO_{40}\cdot 9H_2O$。

3.2.5　2:18 系列杂多化合物异构体

① 目前对 2:18 系列杂多化合物异构体，已发现了不少，有些列在表 3-2 中。

表 3-2　Dawson 结构杂多化合物的异构体

多阴离子	杂原子(X)	异构体类型
$[X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	P	α、β
	As	β
$[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	P	α、β
	As	α、β、γ
$[X_2W_{17}O_{61}]^{n-}$	P、As(α)	α_1、α_2、β

Dawson 结构
- α-体：由两个 A-型 α-XM_9 单元，结合成一个对称性为 D_{3h} 的金属氧簇
- β-体：由 α-体中的一个极上的三金属簇旋转 60°
- γ-体：二个极上的三金属簇各旋转 60°

② α_1-和 α_2-异构体：由 α-体中对 2:18 系列杂多化合物，当从 α-X_2M_{18} 中，失去一个 MO^{n+} 时可产生二种异构体，当从 α-X_2M_{18} 中失去的 MO^{n+} 是从极位失去时，称为 α_2-异构体。

碱化 α_2-P_2W_{17} 溶液，可生成 P_2W_{16} 和 P_2W_{12}，二者分别以 Na^+ 和 K^+ 盐的形式分离出来。在

Li^+ 存在下，用 WO_4^{2-} 和 H^+ 处理后一个化合物时，则生成 α_1-P_2W_{17}，即结构中失去一个赤道位 WO^{4+} 基团。在 40℃，pH = 4.9 的 1mol·L^{-1} NaCl 中，$\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 异构化反应半衰期约为 40min，而在 1mol·L^{-1} LiCl 中半衰期约为 40h。

P_2W_{18}异构体对异构化似乎比较稳定。与 Keggin 结构类似，β-P_2W_{18}的还原电位比 α-P_2W_{18} 的还原电位要更正一些。它们都比 α-PW_{12}更容易还原。$E_{1/2}(\alpha\text{-}P_2W_{18}) = +0.06V$，$E_{1/2}(\alpha\text{-}PW_{12}) = -0.02V$（相对于 SCE）。在 As_2W_{18}中可能还存在 r-异构体[37]。

3.2.6 1:9 系列杂多化合物异构体

1:9 系列杂多化合物的异构体，不仅有 α-体，β-体之分，而且有 A、B 型之别。请看图 3-22。

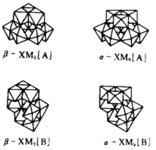


图 3-22 1:9 系列杂多化合物的 α-A，α-B，β-A，β-B 异构体

① α-A-XM_9：α-Keggin 结构中，在三个不同的 M_3O_{13} 三金属簇中，分别移走一个 MO_6（呈半 Dawson 结构）[请见图 3-22 的 α-XM_9（A）]。需要注意的是，$XM_9O_{34}^{n-}$为半 Dawson 结构，而 $XM_9O_{32}^{6-}$ 为 Waugh 结构。

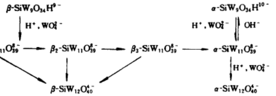
② α-B-XM_9：α-Keggin 结构中，去掉一个三金属簇（边共用八面体）（请见图 3-22 中的 α-XM_9 [B]）。

③ 如果在 α-A，α-B-XM_9 中顶部的 M_3O_{13}簇绕 C_3 轴旋转 60°则得 β-A，β-B-XM_9 异构体。该系列异构体的概况请见表 3-3。而中心原子为八面体配位的 1:9 系列杂多酸盐，只有 $[Mn^{IV}Mo_9O_{32}]^{6-}$ 和 $[Ni^{IV}Mo_9O_{32}]^{6-}$ 被证实，属 Waugh 结构，不是半 Dawson 结构。现已证明 $Na_9[\beta\text{-}SiW_9O_{34}H]\cdot 23H_2O$ 其 $[\beta\text{-}SiW_9O_{34}H]^{9-}$ 是 A 型结构。

表 3-3 1:9 系列杂多化合物的 α-A，α-B，β-A，β-B 异构体

XW_9	Si、Ge	α-A，β-A
	P、As	α-A，β-B
XMo_9	Si、Ge	B
	P、As	A、B

至于 1:9，1:11，1:12 系列之间关系如下：



其中，β-SiW_9，β-GeW_9 基本不能转变成 α-SiW_9 和 α-GeW_9，而它们却可转变成 β_1-1:11 和 β-1:12 杂多化合物。

3.2.7 极谱法区别异构体

Souchay 和 Massart[38]发展了电化学还原法，采用旋转 Pt 电极进行杂多化合物的极谱测定，他们发现：

① α-，β- $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 可用电化学法明确区分，α-型的极谱 $E_{1/2}$要比 β-型的有更负的电位。

② α-，β-异构体，在酸性溶液中，均发生了 2-，2-，2-电子的 3 步还原。与还原阶段相对应，α-，β-体中依次有 2 个 $Mo^{VI}\rightarrow Mo^{V}$。

③ 按 Strickland 方法制备的 β-异构体中，混有 α-体[39]。利用 Skerlakr 方法[40,41]用水和乙醇混合溶剂，首次制得纯的 β-体，并且能够分离出来[39]。

④ 还原后的物种Ⅳα 可被异戊醇萃取，而 Mo^{V} 却不能被萃取；Ⅱα 可被乙酸乙酯萃取，而 O_{α} 不被萃取；Ⅳα 与吡啶生成沉淀，而Ⅵα 不沉淀。

Fruchart 和 Souchay[39]在含 $1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 的二氧六环水溶液中，用旋转 Pt 电极测定了钼磷酸的极谱。在二氧六环存在下，可定量地生成 α- $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$，其极谱中出现 4 个等高的还原波。每个波相当于 2 电子还原。详见第 2 章 2.1 中的叙述。

正像第 2 章 2.1 中提到的，值得注意的是：Ⅳα 自发地向Ⅳβ 转化。在氧化态时由 β→α 转化，而在还原态时则由 α→β 转化。而且，Ⅳβ 经再度氧化生成 O_{β}，把两个可逆的氧化还原反应和两个不可逆的异构化反应联系起来，整个过程可用循环表示（见 2.1.1），此循环看起来与酶的作用机理基本类似。

在 $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$[42]及 $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$[43,44]体系中，也观察到同样现象。请见第 2 章 2.1 中的相关部分。

3.2.8 极谱法区分缺位异构体

Tézé 和 Hervé[45]深入地研究了 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 的一系列性质。请见图 3-23。

图中的多酸结构之间，可逆平衡与不可逆平衡分别用"⟷"与"⟶"连接，很好地反映了多酸的结构化学特征。γ-$[SiW_{10}O_{36}H]^{7-}$，虽被确认是 SiO_3^{2-} 和 $10WO_4^{2-}$ 缩合体，但却不能由这两种成分直接合成出来。该多酸生成时，首先经由 SiO_3^{2-} 与 $9WO_4^{2-}$ 反应生成 β-$[SiW_9O_{34}H]^{9-}$，β- $[SiW_9O_{34}H]^{9-}$ 依次经过 β_1- $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$，β_2- $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 等步骤，这些步骤是不可缺少的。α- $[SiW_9O_{34}]^{10-}$的生成情况与此类似，从开始到最终得到目的多酸化合物，中间经历了特定的途径。从一种结构向另一种结构的转化反应，在多酸体系中并不少见，但在其他无机化合物体系中是很难发现的。

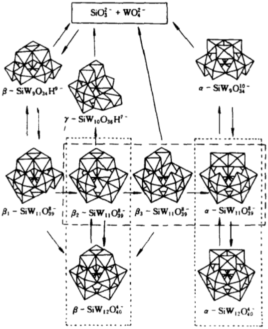


图 3-23 各种异构体的联系

Souchay 等人合成了 α-和 β- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$，在 pH = 3.8 的溶液中分别测定了它们的极谱。α-体和 β-体均显示出 1-，1-，2-电子还原的 3 个波。同样 α-体的极谱 $E_{1/2}$比 β-体负移约 100 mV。

当 pH 调至 4.7 时，变成 2-，2-电子的 2 个还原极谱波。这是由于 α-及 β- $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 的结构部分水解，生成 $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 所致。而且，该极谱反映了钨硅酸体系的关键特征，即 α-体与 β-体的异构体与水解产物密切相关。图 3-23 两个虚线框表示了它们间的相互关系，$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 与 $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 间的平衡，在 α-体与 β-体中都存在。

在由 β- $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 向 α- $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 转化过程中，可预见到中间体的存在。记录此变化过程的极谱，尽管不能确认变化前后的所有多酸，但是可根据整个波高（各个波的波高之和）保持一定的事实进行推论。它们将这一变化记为 β-$SiW_{11}\rightarrow\beta_2$-$SiW_{17}\rightarrow\beta_3$-$SiW_{11}\rightarrow\alpha$-$SiW_{11}$[46]。

此后，以 Te'ze'和 Herve'为中心的研究小组，进行了精细的合成研究，并利用吸收光谱及极谱测定手段，区分了 $[SiW_9O_{34}]^{10-}$ 与 β-$[SiW_9O_{34}]^{9-}$，考察了 $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 结构由 $\beta_1\rightarrow\beta_2\rightarrow\beta_3\rightarrow\alpha$-异构体的变化及形成过程[47]。在 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 体系中[48]，类似的结构变化也正在被研究。瞿伦玉等对异构体有较多的研究报道[49~52]。

3.3 杂多蓝化学

杂多蓝是多酸及其盐的还原产物。由于多酸及其盐被还原后，尽管少数呈现其他颜色，但大多数都呈现深蓝色，所以习惯上称为“杂多蓝”（Heteropoly blue）。杂多蓝是一种混合价态配合物，对它的合成和性质研究不仅给无机化学增添了新的色彩，而且和杂多酸催化性能的研究密切相关，所以对杂多蓝的研究日益受到重视。早在 1863 年 Marignac 就观察到了钨磷酸的还原，1887 年 Berzelius 根据这种物质的颜色，把它描述为杂多蓝，1920 年，吴宪第一次制备和分析了杂多蓝[53]，即 2:18 系列的钨磷酸和钼磷酸的还原产物。自从 1943 年法国学者 Souchay 把极谱应用于杂多酸的研究后，为杂多蓝的研究提供了重要的测试手段，以致于使杂多蓝的研究工作日益增多。迄今为止，已经有几百种杂多蓝的研究报道，并且产生了许多新方法和使用了高级的实验、测试手段。进而得到了许多关于杂多蓝的重要性质以及结构的信息。目前，杂多蓝的研究已成为多酸化学的一个方向。

3.3.1 杂多蓝的制备

1. Pope 关于杂多阴离子结构类型的分类

构成多酸阴离子的主要结构单元是 MO_6 八面体，这些 MO_6 八面体通过“边共用”或者“角共用”氧原子而组合形成了不同的多酸阴离子结构，从而出现了两种 MO_6 八面体单元。一种是有一个端基氧原子（即未共用氧原子）的 MO_6 单元，另一种是有两个顺式排布的端基氧原子的 MO_6 单元。由于前者的对称性近似为 C_{4v}，恰好同单核含氧配合物 $WOCl_5^-$、$VO(H_2O)^{2+}$ 等的情况相类似，所以已知的单核含氧配合物的简化分子轨道能级图同样适用于有一个端基氧原子的 MO_6 结构单元（见图 3-24）。按照这个能级图，如果金属原子的价电子构型从 d^0 变为 d^1（W^{6+}、Mo^{6+} 被还原为 W^{5+}、Mo^{5+} 时就是这种情况）时，引入的电子进入 b_2 轨道，而 b_2 轨道是非键轨道，电子

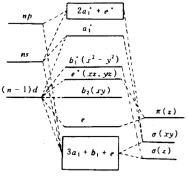
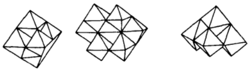


图 3-24 C_{4v}对称性的 MOL_5 络合物的分子轨道示意图，假设 xy 平面上没有 π-键

的进入与否对分子体系总能量几乎没有影响。所以认为，具有一个端基氧原子的 Mo^{6+} 结构单元的多酸阴离子容易被还原，并且还原前后结构上变化微小。对于有两个顺式端基氧原子的 Mo^{6+} 单元的单核含氧配合物，其分子轨道能级图中没有这种低能量的非键轨道，所以不容易被还原，或者还原后不能保持结构不变。

1972 年，Pope 依据杂多酸阴离子与单核含氧配合物在结构特征上的类似性，提出了将杂多酸阴离子分为三类[54]。第Ⅰ类（MOL_5 型）有一个端基氧原子的 MO_6 单元，第Ⅱ类（MO_2L_4 型）有两个顺式端基氧原子的 MO_6 单元，第Ⅲ类兼有前两类的特点（见图 3-25）。Pope 认为，只有第Ⅰ类和第Ⅲ类的杂多酸阴离子可以被还原为杂多蓝，并且还原后结构基本保持不变，而第Ⅱ类不易被还原。这种分类的合理性已经由大量的实验结果所证实。能形成杂多蓝的杂多和同多阴离子分别列举在表 3-4 和表 3-5 里。



Ⅰ　　　Ⅱ　　　Ⅲ

图 3-25　杂多酸阴离子结构特征分类

表 3-4　能形成杂多蓝的杂多酸阴离子

分子式	X 的氧化态	Z	对称性	中心原子配位数	类　型
α-$[XZ_{12}O_{40}]^{n-}$	1-5	V，Mo，W	Td	4	Ⅰ
β-$[XZ_{12}O_{40}]^{n-}$	3-5	Mo，W	?	4	Ⅰ
α-$[X_2Z_{18}O_{62}]^{n-}$	5	Mo，W	D_{3d}	4	Ⅰ
β-$[X_2Z_{18}O_{62}]^{n-}$	5	Mo，W	D_{3h}	4	Ⅰ
$[XZ_5O_{19}]^{n-}$	4，5	Mo，W	C_{4v}	8	Ⅰ
$[X_2Z_4O_{19}]^{n-}$	4，5	W	C_{2v}	8	Ⅰ
$[XZ_{12}O_{38}]^{n-}$	4	Nb，Ta	D_{3d}	8	Ⅰ
$[XZ_{13}O_{39}]^{n-}$	4	V	C_{4v}	8	Ⅲ

表 3-5　能形成杂多蓝的同多酸阴离子

分子式	俗　名	对称性	类　型
$[Z_6O_{19}]^{n-}$	(Z = Nb，Ta，Mo，W)	O_h	Ⅰ
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$		D_{2h}	Ⅰ
$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$	仲钨酸-Z	C_{2h}	Ⅲ
$[W_{12}O_{40}H_2]^{6-}$	偏钨酸	Td	Ⅰ
$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	多钨酸-Y	D_{4h}	Ⅰ

注：α 和 β 表示异构体，引自参考文献 [56]。

Mckean 曾经研究了属于第Ⅱ类杂多阴离子的 $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ 的还原[55]，发现还原产物实际上是 $[Ce^{III}Mo_{12}O_{42}]^{9-}$ 而不是 $[Ce^{IV}Mo^{V}Mo_{11}O_{42}]^{9-}$，这进一步支持了 Pope 的分类。

2.　杂多蓝的制备方法

（1）化学还原法

早期制备杂多蓝都是用化学还原法。首先制备出相应的杂多酸或杂多酸盐，然后和适当的还原试剂作用，发生氧化还原反应而制得杂多蓝。常用的还原试剂有：$SnCl_2$，Cr(Ⅱ)，V(Ⅱ)，硫酸亚铁铵，Zn + HCl，抗坏血酸，硫酸肼等。1920 年，吴宪第一个制备和分离出杂多蓝

就是用化学还原法。将 10g$(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}]$和 25g 硫酸亚铁溶解于 60mL 10%硫酸水溶液中。固体全部溶解后,边搅拌边加入 12g 氯化铵,立刻出现深蓝色沉淀。将沉淀滤出并用氯化铵溶液(20%)洗涤几次直至 Fe^{2+} 被除净,最后得到二电子还原的固体杂多蓝。用高锰酸钾滴定分析来确定产物的还原程度。然而,用化学还原法存在着两点不足,一是产物的还原程度不能预先控制,只能依靠对产物进行氧化还原滴定分析来确定还原程度。二是容易造成产物中混入杂原子,并且不易分离。例如,在用 $SnCl_2$ 作为还原剂制备 1:12 钼硅酸杂多蓝时,发生了如下反应[57]:

$$0(\alpha\text{-}SiMo_{12})\xrightarrow{Sn^{2+}}\text{Ⅳ}(\alpha\text{-}SiMo_{10}Sn_2)$$

(注:上式中 0 指未还原的杂多酸,Ⅳ指四电子还原产物,α 指异构体类型)从 60 年代开始,有人使用了电解还原的方法来制备杂多蓝,直到现在已成为主要的制备杂多蓝的方法,即控制电位电解法。

(2) 控制电位电解法

我们知道,从对杂多酸的极谱测定实验中,可以得到杂多酸的各个还原步骤及其相应的还原电子数和极谱半波电位数据。然后,根据所需要的还原程度和极谱实验数据,确定相应的还原电位,以这个还原电位进行控制电位电解还原,通入相应法拉弟电量的电流后,即得到预期的还原产物:杂多蓝。下面以制备和离析 Keggin 结构钼硅酸盐杂多蓝的实例来详述这个方法的使用。

准确称取 1g 左右的 $H_4SiMo_{12}O_{40}\cdot15H_2O$ 杂多酸,溶解于 40mL0.5mol.L^{-1}HCl(含 50%二噁烷)混合溶剂中,在铂电极上电解。在电解还原过程中,阴极电解液用氮气流搅拌和除氧。为了避免电解还原中水的电解($H_2O\rightarrow H_2\uparrow+\frac{1}{2}O_2\uparrow$),以及避免还原后的杂多蓝在阳极上再次被氧化,用 KCl 盐桥将阴极电解液和阳极电解液分开,阳极电解液装有同阴极电解液一样的混合溶剂。控制阴极电位在适当数值,用库仑计指示还原程度。当电解还原到所需要的程度时,加入按化学计量的 KCl 固体,搅拌至 KCl 全部溶解。将此溶液放入带有硅胶和 NaOH 固体的真空干燥器中。放置一星期左右,当析出杂多蓝晶体后,倾倒掉上面的残液,再放入真空干燥器中。干燥后,用 0.5mol·L^{-1}HCl-50%二噁烷混合溶剂重结晶二次,得到深蓝色杂多蓝晶体。

由上述可见,控制电位电解法恰好弥补了化学还原法的两点不足。目前,它已经成为杂多蓝制备中的主要方法。

(3) 直接合成法

杂多酸还原为杂多蓝的过程,实质上主要涉及 $W^{6+}\rightarrow W^{5+}$、$Mo^{6+}\rightarrow Mo^{5+}$ 和 $V^{5+}\rightarrow V^{4+}$ 的还原反应。所以在杂多蓝的制备中,可以直接用含 W^{5+}、Mo^{5+}、V^{4+} 的简单含氧离子作为反应物,再和其他反应物直接反应而生成所预期的杂多蓝物种,这就是直接合成法。例如在制备含 V^{4+} 的杂多蓝 $K_5PVW_{11}O_{40}\cdot6H_2O$ 时[58],首先以 $Na_3PW_{12}O_{40}$为反应物,调整水溶液的 pH 值为 4.5,使 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$降解为 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$,然后加入 $VOSO_4$ 试剂,反应在瞬间即可完成,得到紫色的杂多蓝 $[PVW_{11}O_{40}]^{5-}$。又如在制备杂多蓝 $[PMo^{V}W_{11}O_{40}]^{4-}$时,可以由反应物 $[MoOCl_5]^{2-}$和 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$直接反应而得到产物。直接合成法虽然有方法简单、反应迅速的优点,但由于含 V^{4+}、Mo^{5+} 和 W^{5+} 的反应物不易得到,并且还原程度不高,所以这个方法一般很少被采用。

（4）水热合成法

水热合成法是对于具有特种结构和功能性质的固体化合物的重要合成途径。水热合成法是指在密闭体系中，以水为溶剂，在一定温度下，在水的自生压强下，原始混合物进行反应，通常是在不锈钢反应釜内进行。近年来，用水热合成法制备出新型杂多蓝已见报道[114~116]。并且测定了这些杂多蓝的晶体结构。下面以 $[H_4As_2^{III}As^{V}Mo_8^{V}Mo_4^{VI}O_{40}]^-$ 和 $[PMo_6^{V}Mo_6^{VI}O_{40}(V^{IV}O)_2]^{5-}$ 的合成为例来说明水热合成法在这方面的应用。

$Na[H_4As_2^{III}As^{V}Mo_8^{V}Mo_4^{VI}O_{40}]$的合成[115]：在一个聚四氟乙烯衬里的小压热釜中，放入0.99g AsO_3、1.44g MoO_3、0.595g NaCl 和 6.84g 水，它们之间的摩尔比为5:10:10:380，然后在150℃下加热50h。冷却到室温后，将此深蓝色溶液放置2～7d，最后就得到深黑蓝色晶体，化学式为 $Na_{0.5}H_{4.5}[As_3Mo_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$。这种晶体被滤出后，用冷水洗净并在空气中干燥。

$[(C_2H_5)_4NH]_5[PMo_6^{V}Mo_6^{VI}O_{40}(V^{IV}O)_2]$ 的合成[116]：在一个23mL的聚四氟乙烯衬里的小压热釜中，放入0.968g $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$、0.184g $VOSO_4\cdot 3H_2O$、0.12mL 磷酸（85%）、0.275g 氯化三乙基铵和7mL去离子水，它们的摩尔比为10:2:5:5:970。将这个混合物在180℃温度下加热72h。冷却到室温后，将此釜放置4～10d后，深黑蓝色晶体从溶液中析出。晶体被滤出，用无水丙酮洗净，在真空中干燥后即得到产物。

3.3.2 杂多蓝的氧化还原性质

1. $[M_6O_{19}]^{n-}$系列 Lindqrist-Aronsson 结构的杂多蓝

由于 $[M_6O_{19}]^{n-}$系列的杂多酸具有 Lindqrist-Aronsson 结构（见图3-26），这种结构属于 Pope 分类的第一类型（MOL_5 型），所以能够被还原为杂多蓝并且基本保持原来的结构。

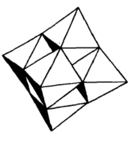


图 3-26 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$的 Lindqrist-Aronsson 结构

对于 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 在非水溶剂中的极谱研究表明，它经历两步可逆的单电子还原[59]。极谱半波电位分别是 -0.85V 和 -1.70V（参比电极：乙腈为溶剂的 Ag/0.01mol·L^{-1} $AgNO_3$ 电极）。杂多蓝晶体 $[Mo_6O_{18}][N(C_4H_9)_4]_3$ 已经由控制电位电解法制备和离析出。$W_6O_{19}^{2-}$ 的极谱研究表明，它有和 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 类似的极谱波行为，也是两步可逆的单电子还原。Sanchez 等人在还原电位 -1.15V(vs. SCE)时通过电解还原得到了单电子还原的杂多蓝$(NBu_4)_3[W_6O_{19}]$，在还原电位 -2.2V(vs. SCE)时得到了杂多蓝$(NBu_4)_4[NbW_5O_{19}]$。实验中还发现这两个杂多蓝很容易被空气中的 O_2 所氧化，所以制备过程中一直在氩气氛的保护下，从它们的还原电位数值就可以预计到这一点。此外，Flynn 用直接合成法制得了杂多蓝$[V^{IV}W_5O_{19}]^{4-}$和$[V_2^{IV}W_4O_{19}]^{6-}$的有机胺盐[60]，并且由它们的结构研究得出结论：杂多蓝形成后，它们仍然保持原来的 Lindqrist-Aronsson 结构。由上述可知，这种 Lindqrist-Aronsson 结构的 $[M_6O_{19}]^{n-}$系列杂多蓝具有很低的还原电位。所以有较强的还原性，遇到空气就会被氧化，这给它的制备带来了困难。

2. 1:12 系列 Keggin 结构的杂多蓝

到目前为止，在对诸多杂多蓝的研究中，唯有对 Keggin 结构杂多蓝研究得最为充分。1960年以来，法国学者 Souchay 等人，美国学者 Pope 等人，都对 Keggin 结构杂多蓝氧化还原性质的研究做了大量的工作。

在对偏钨酸盐 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 的极谱研究中，发现它可以获得32个电子，并且能够产生

许多种杂多蓝的异构体。在 pH < 3.5 时，它出现 2，2，10 电子还原的极谱波。由前两个可逆的 2 电子还原的极谱波，可以得到 2 电子和 4 电子还原的杂多蓝 $[H_2(H_2)W_2^{V}W_{10}O_{40}]^{6-}$ 和 $[H_n(H_2)W_4^{V}W_8O_{40}]^{(10-n)-}$。当溶液 pH 值增大时，前两个 2 电子极谱波的半波电位变得更负，甚至各分解为与 pH 值无关的两个单电子极谱波。这些事实说明，偏钨酸的 2 电子和 4 电子杂多蓝（为了讨论方便，以下将分别用罗马数字Ⅱ和Ⅳ表示 2 电子和 4 电子还原的杂多蓝，其他杂多蓝也类同）在 pH 值增大到一定程度时发生了去质子化，即

$$2\,\mathrm{II}\,H_2^{6-} \longrightarrow 2\,\mathrm{I}^{7-} + 2H^+$$

由于偏钨酸阴离子在 pH = 8 ~ 10 以上时将发生分解，而杂多蓝在溶液中有很强的抗碱解能力，所以用Ⅱ在 2 mol·L⁻ NaOH 溶液中的极谱行为来进一步考察它在碱性介质中的氧化还原性质。实验结果表明，在 2 mol·L⁻ NaOH 溶液中，杂多蓝物种Ⅱ显示出阳极氧化波（Ⅱ/Ⅰ，Ⅰ/O）和阴极还原波（Ⅱ/Ⅲ，Ⅲ/Ⅳ）。用控制电位电解法可制得杂多蓝Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ，这些杂多蓝物种都呈现深蓝色，能被空气迅速地氧化。当电解还原制备杂多蓝Ⅳ时，由于发生了迅速的歧化反应而得到的产物是Ⅵ′（右上角的撇号表示异构体，以下类同）。Ⅵ′是红棕色的物种并且不容易被空气氧化。对Ⅵ′的极谱和循环伏安研究发现，它能被可逆地还原为Ⅶ′和Ⅷ′，不可逆地氧化为 O（O 表示未还原的偏钨酸阴离子）。图 3-27 是Ⅵ′在 pH = 1.85 时的循环伏安图。表 3-6 列出了偏钨酸阴离子可以达到的各种还原态形式，其中的双箭头线表示可逆过程，单箭头线表示不可逆过程[62]。表中示出的Ⅵ→Ⅵ′的转化过程被认为是下列形式的价态异构化：

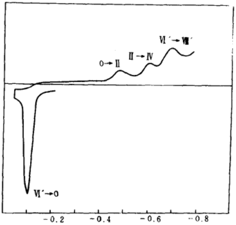


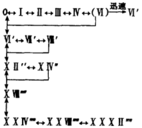
图 3-27 Ⅵ′的循环伏安图

pH = 1.85，扫描速度 0.5V·s⁻¹，电极为悬汞电极[61]

$$(H_2)\underset{\mathrm{VI}}{W_6^{V}W_6^{VI}} \longrightarrow (H_2)\underset{\mathrm{VI'}}{W_3^{IV}W_9^{VI}}$$

Jeannin 等人合成了 6 电子还原的杂多蓝酸式盐 $Rb_4H_8[(H_2W_{12}O_{40}]\cdot\sim 18H_2O$[63]，它是紫褐色的晶体，并测定了它的晶体结构。通过结构研究，认为这个杂多蓝分子中含有三个 W^{4+} 离子，而不是含有 W^{5+} 离子。

表 3-6 α-[(H₂)W₁₂O₄₀]⁶⁻ 可达到的各种还原态①



① 罗马数字表示还原电子数，右上角撇号表示异构体。

Pope 研究了$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$,$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$,$[Fe^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$,$[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$和$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$在水溶液中的氧化还原性质[64]。电位滴定和极谱数据表明,它们都经历1,1,1电子的三个还原步骤,第三个2电子还原步骤还伴随有质子化发生。所有单电子还原的极谱波都很相似,表明杂多蓝的结构还保持为未还原时的结构。表3-7是它们在1mol·L^{-1} Na_2SO_4水溶液中单电子还原步骤的极谱半波电位。

表3-7 Keggin结构杂多阴离子的$E_{1/2}$

阴 离 子	$E_{1/2}$/V(vs. SCE)	与pH值的相关性
$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	-0.023	无关
	-0.266	无关
$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	-0.187	无关
	-0.445	无关
$[FeW_{12}O_{40}]^{5-}$	-0.349	无关
	-0.577	pH<4时有关
$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$	-0.510	pH<4.9时有关
	-0.714	pH<5.4时有关
$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$	-0.581	pH<4.9时有关
	-0.730	pH<5.4时有关

根据极谱数据,它们的还原过程表述如下:

① 在溶液 pH≤1时,

$$[PW_{12}O_{40}]^{3-}\rightarrow[PW_{12}O_{40}]^{4-}\rightarrow[PW_{12}O_{40}]^{5-}\rightarrow[HPW_{12}O_{40}]^{6-}$$
$$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}\rightarrow[SiW_{12}O_{40}]^{5-}\rightarrow[SiW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_2SiW_{12}O_{40}]^{6-}$$
$$[FeW_{12}O_{40}]^{5-}\rightarrow[FeW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_4FeW_{12}O_{40}]^{6-}$$
$$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_2CoW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_4CoW_{12}O_{40}]^{6-}$$
$$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_4W_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_6W_{12}O_{40}]^{6-}$$

② 在溶液 pH≥5时,$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$已经完全分解。

$$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}\rightarrow[SiW_{12}O_{40}]^{5-}\rightarrow[SiW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[SiW_{12}O_{40}]^{8-}$$
$$[FeW_{12}O_{40}]^{5-}\rightarrow[FeW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[FeW_{12}O_{40}]^{7-}\rightarrow[FeW_{12}O_{40}]^{8-}$$
$$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[CoW_{12}O_{40}]^{7-}\rightarrow[CoW_{12}O_{40}]^{8-}$$
$$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}\rightarrow[H_2W_{12}O_{40}]^{7-}\rightarrow[H_2W_{12}O_{40}]^{8-}$$

此外,如果将$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$系列阴离子的第一步还原半波电位(在未质子化条件下)与其阴离子电荷作图,得到一个很好的线性关系(见图3-28)。对此,Pope用球面电荷的静电模型进行了解释。他认为,两个杂多阴离子还原电位之间的差别与它们的焓、熵和电子亲和能这三个能量项的差别有关。对于同是Keggin结构并且离子半径近似相同的$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$杂多阴离子,在焓、熵值上的差别很小,主要的差别在于电子亲和能的显著不同,造成还原电位的不同。根据扩散、沉降和粘度实验数据,表明Keggin结构阴离子在溶液中近似为一个半径为5.6nm的球形粒子。在介电常数为ε的介质中,电荷为$-ne$的球面粒子的电子亲和能数值上等于其静电势能$ne/\varepsilon r$。所以,对于这种球形粒子之间电子亲和能的差别,仅仅决定于电荷n的数值。如果按实际数据计算$e/\varepsilon r$的值,取$e=1.44\times10^{-7}$,$\varepsilon=60.5$(在25℃,1 mol·L^{-1} Na_2SO_4溶液中),离子半径$r=5.6\times10^{-8}$,则$e/\varepsilon r=0.04$ V,这个数值很好地符合图3-28中直线的斜率。因此

还反映出，还原电子进入的分子轨道是与中心杂原子性质无关的轨道，而这个分子轨道主要含有 W 原子的原子轨道的成分。

法国学者 Hervé 的$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$还原研究同 Pope 的结果是一致的[65]，他还研究了$[BW_{12}O_{40}]^{5-}$的还原，发现极谱波相应于 6,6,6 电子的三个还原步骤，相应的 $E_{1/2}$为 −0.52，−0.64 和 −0.74V。并且还发现，在同种系列的还原中，既有迅速氧化还原的可逆过程，又有不可逆的转变过程，例如：

$$\text{VI}' + 6e \rightleftharpoons \text{XII}' \qquad \text{XII}' \longrightarrow \text{XII}''$$

（注：VI′指$[BW_{12}O_{40}H_3]^{8-}$，XII′指 12 电子还原产物，XII″指它的相同还原程度的异构体）

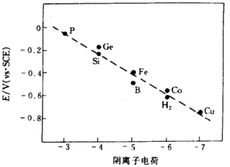


图 3-28 $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$的第一还原电位和阴离子电荷的对画图

Massart 和 Launay 详细地研究了 α-和 β-$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$杂多蓝的氧化还原性质[61][66]，其中 α-$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$可以达到的还原态形式有 12 种。

与$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$所不同的是，$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$的杂多蓝异构体 VI′、VIII′和 VIII是极其不稳定的，这些物种只有在快速扫描循环伏安测定时才能被检测出来。XVIII甚至在 0℃时也会迅速分解。随着溶液 pH 值的增大，$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$的极谱半波电位将变得更负，甚至会使 2 电子还原波分解为二个单电子还原波。有些$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$的杂多蓝物种还会因 pH 值不同而发生不同的歧化反应。例如，pH < 2.4 时，歧化反应 2 I + 2H⁺⟶O + II H_2 发生。在更高的 pH 值时，歧化反应 2 II ⇌ IV + O 和 3 II ⟶2 III + O 发生。通过一系列实验还发现，对于$[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$系列杂多阴离子，被还原为杂多蓝后其 β-异构体将比 α-异构体更稳定，恰好和未还原时的情况相反。

我们曾经系统地研究了$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$、$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$、$[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$和$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$的 2 电子和 4 电子还原的杂多蓝氧化还原性质[67]。首先，我们制备和离析出八种杂多蓝晶体，它们的化学组成分别为：$K_2H_4SiMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$[记为 Si(2)]，$K_3H_5SiMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$[记为 Si(4)]，$K_4H_4GeiMo_{12}O_{40}\cdot13H_2O$[记为 Ge(2)]，$K_2H_6GeMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$[记为 Ge(4)]，$K_2H_3PMo_{12}O_{40}\cdot11H_2O$[记为 P(2)]，$K_3H_4PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$[记为 P(4)]，$K_2H_3AsMo_{12}O_{40}\cdot15H_2O$[记为 As(2)]，$K_5H_2AsMo_{12}O_{40}\cdot16H_2O$[记为 As(4)]。然后分别测定了它们在不同溶剂中的极谱和循环伏安。表 3-8 和表 3-9 列出了极谱和循环伏安的测定结果。

对于有 H⁺ 参加的可逆电极反应，在 298K 温度下有近似关系式：$E_{1/2} = E^{\ominus} - \frac{0.059m}{n}$ pH。以 $E_{1/2}$对 pH 作图，得一直线的理论斜率$\partial E_{1/2}/\partial \text{pH} = -0.059m/n$，其中 m 和 n 分别为参加反应的质子数和电子数。由实验数据和上式的计算可知，$n = 2$ 时还原过程加合的质子数 m 约为 2，因此这八种杂多蓝的还原过程可表示如下：

$$\text{II} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_2\text{II} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_4\text{II} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_6\text{II}$$

$$\text{IV} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_2\text{IV} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_4\text{IV} \xrightarrow{2H^+ + 2e} H_6\text{IV}$$

（注：II 和 IV 分别表示 2 电子、4 电子杂多蓝）

表 3-8　杂多蓝的极谱数据

杂多蓝	0.5mol·L⁻¹ HCl	1mol·L⁻¹ HCl	0.1mol·L⁻¹ HAc-NaAc	
	$E_{1/2}$/V	$E_{1/2}$/V	$E^{①}_{1/2}$/V	$\partial E^{②}_{1/2}/\partial pH$/mV
Si (2)	+0.281 +0.156 −0.028	+0.309 +0.192 +0.000	+0.198 +0.042 −0.160	−66 −68 −70
Si (4)	+0.272 +0.156 −0.023	+0.312 +0.197 +0.019	0.235 +0.072 −0.136	−71 −65 −74
P (2)	+0.524 +0.327 0.167	+0.528 +0.344 +0.187 −0.008	+0.473 +0.258 +0.031 −0.156	−63 −65 −79
P (4)	+0.539 +0.343 −0.084	+0.540 +0.356 −0.062	+0.518 +0.318 +0.039	−62 −74 −80
As (2)	+0.540 +0.353 −0.022	+0.569 +0.388 −0.004	+0.532 +0.342 +0.061 −0.284	−65 −73
As (4)	+0.540 +0.356 −0.028	+0.540 +0.370 −0.004	+0.533 +0.351 +0.062 −0.288	−68 −78
Ge (2)	+0.451 +0.336 −0.045 −0.181	+0.444 +0.364 −0.017	+0.311 +0.026 −0.308	−67 −61 −74
Ge (4)	+0.428 +0.332 −0.042	+0.46 +0.380 +0.007	+0.284 0.044 −0.030	−62 −72 −81

① pH=4.8；② pH≤5，vs.SCE。

表 3-9　杂多蓝的循环伏安数据①

配　合　物	E_{pc}/V	E_{pa}/V	ΔE_p/mV
Si (0)	+0.320 +0.206 −0.023	+0.360 +0.245 +0.020	40 34 43
Si (2)	+0.302 +0.129 −0.036	+0.332 +0.219 −0.006	30 27 30
Si (4)	+0.310 +0.188 −0.037	+0.338 +0.218 0.006	28 30 31

续表

配合物	E_{pc}/V	E_{pa}/V	ΔE_p/mV
P (0)	+0.330	+0.367	37
	+0.200	+0.2387	37
	-0.038	+0.010	48
P (4)	+0.412	+0.441	29
	+0.366	+0.397	31
	-0.118	-0.081	37
P (2)	+0.418	+0.439	21
	+0.317	+0.340	23
	+0.192	+0.214	22
	-0.047	-0.020	29
As (0)	+0.371	+0.405	34
	+0.258	+0.293	35
	+0.030	+0.064	34
	-0.120	-0.083	37
As (2)	+0.431	+0.461	30
	+0.380	+0.411	31
	-0.052	-0.023	29
As (4)	+0.439	+0.462	23
	+0.394	+0.420	26
	-0.049	-0.019	30
Ge (0)	+0.365	+0.405	40
	+0.258	+0.295	37
	+0.024	+0.069	45
	-0.122	-0.07	52
Ge (2)	+0.423	+0.451	28
	+0.321	+0.350	29
	-0.039	-0.012	27
Ge (4)	+0.450	+0.494	44
	+0.349	+0.395	46
	-0.020	+0.03	50

① Ag/AgCl 为参比电极，底液为 0.5mol·L^{-1}HCl-50%二噁烷。

在 0.5mol·L^{-1} HCl 水溶液里，有的杂多蓝氧化能力与在 0.5mol·L^{-1} HCl-50%二噁烷混合溶剂里测定的结果不同，主要表现在杂原子是 P 和 Ge 的杂多蓝氧化序有颠倒。在 0.5mol·L^{-1} HCl 水溶液里的氧化序为：As(2) > P(2) > Ge(2) > Si(2)；As(4) > P(4) > Ge(4) > Si(4)。而在 0.5mol·L^{-1} HCl-50%二噁烷混合溶剂里的氧化序为：As(2) > P(2) > Ge(2) > Si(2)；Ge(4) > As(4) > P(4) > > Si(4)。在这两种不同溶剂中，杂多蓝氧化序的不一致显然是溶剂性质造成的。我们知道，极谱半波电位值 $E_{1/2}$与氧化型离子和还原型离子的扩散系数 D 有关，有下面的关系式[68]：

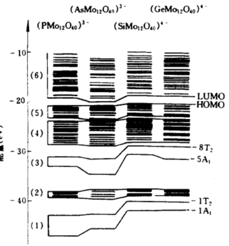
$$E_{1/2} = E^{\ominus} + \frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_{red}}{D_{ox}}\right)$$

扩散系数 D 的大小与介质的粘度 η 有关（$D = KT/6\pi\eta r$）。这两种溶剂的粘度差别很大，使扩

散系数 D_{red} 和 D_{ox} 的数值分别发生了不同程度的改变，导致 $E_{1/2}$ 值的变化，使氧化序出现了不一致。所以，用 $E_{1/2}$ 值比较氧化能力大小时，如果它们的 $E_{1/2}$ 值相差不大，就要注意在不同介质里的 $E_{1/2}$ 变化。

从表 3-8 和表 3-9 的数据可看出，Si(0)还原为 2 电子和 4 电子杂多蓝后，氧化能力变化不大，反映了它们在结构上的变化也较小。P(0)、As(0)和 Ge(0)还原为 2 电子和 4 电子杂多蓝后，其氧化能力明显增强。As 和 Ge 的 4 电子杂多蓝都比 2 电子杂多蓝有略高的氧化能力，表明还原后的杂多蓝结构较还原前有些差异，我们认为这是发生了 $\alpha \to \beta$ 异构化的反映。

Eguchi 等人用 X_α 计算方法对 $SiMo_{12}$、PMo_{12}、$GeMo_{12}$ 和 $AsMo_{12}$（注：$SiMo_{12}$ 是 $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 的简写，其他类同）杂多阴离子作了量子化学计算[69]。计算结果指出，在这四种杂多阴离子的分子轨道能级图中，最高占据分子轨道（HOMO）是 O_b 和 O_c 氧原子的 $2p$ 轨道所组成，最低未占据分子轨道（LUMO）除了 $AsMo_{12}$ 外是由 Mo 原子的 $4d$ 轨道和 O_b、O_c 氧原子的 $2p$ 轨道所组成，这个最低空轨道（LUMO）是相对于 O_c—Mo 和 O_b—Mo 键的反键轨道，$AsMo_{12}$ 的 LUMO 是由 As 原子的 $4s$、O_a 原子的 $2p$、O_b 原子的 $2p$ 轨道所组成。得到的 HOMO 和 LUMO 能级图（如左图所示）。按照这个能级图，还原电子进入 LUMO 能级，将得到氧化序为：$AsMo_{12} > PMo_{12} > GeMo_{12} > SiMo_{12} >$，这个氧化序和我们在 0.5mol·L^{-1} HCl 介质中测定的杂多蓝氧化序是一致的。由此可见，中心杂原子的不同对氧化还原性质有重要影响，这个结论与 $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ 系列杂多蓝的实验结果有所不同。我们还发现，2 电子杂多蓝在 1mol·L^{-1} HCl 水溶液中的极谱半波电位 $E_{1/2}$ 与杂原子的电负性有线性关系（见图 3-29）：$E_{1/2} = 0.545X - 0.631$，式中电负性 X 采用 Allned-Rochow 电负性标度值。由图 3-29 并结合量子化学计算[69]可知，杂原子电负性越大，其杂多阴离子的氧化能力越强。这是因为，杂原子电负性增大对 X—O_a 键电子云引力增加，从而使 O_a 原子正电性增强，同时对 O_a—Mo 键的电子云分布产生影响。这种诱导效应在一定程度上造成 Mo，O_b，O_c，O_d 原子上的电子云向杂原子方向移动，导致 Mo—O_b，Mo—O_c 键长增加，LUMO 能级下降，氧化能力增强。



另外，我们第一次发现 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 和 $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 的杂多蓝具有极强的抗酸解能力，即 As(2)和 As(4)在 4mol·L^{-1}HCl 水溶液中仍然稳定存在，P(2)和 P(4)在 6mol·L^{-1} HCl 水溶液中仍能稳定存在，而它们的未还原杂多阴离子在 0.5mol·L^{-1} HCl 水溶液中就立即分解。

为了进一步研究杂多蓝的氧化还原性质和抗衡离子的影响，$LnHn[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$（Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd）的 2 电子和 4 电子杂多蓝已经被制备，并离析出它们的晶体[70]。结果表明，它们的极谱波非常相似，都是 1，1，2 电

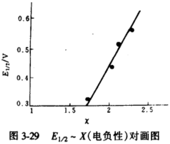


图 3-29 $E_{1/2} \sim X$（电负性）对画图

子还原步骤，这也可由循环伏安图中出现的三对峰得到证实。杂多蓝与未还原杂多酸的极谱波形也相似，表明杂多蓝仍保持 α-Keggin 结构。从循环伏安图可以看出，这十种杂多蓝有较好的电极反应可逆性，并且当杂多酸还原为杂多蓝后，由于结构发生畸变，从而使杂多蓝的氧化还原性质和杂多酸相比较有所改变。我们比较了 La→Gd 的第一半波电位，发现由于镧系收缩效应，第一极谱半波电位有逐渐增大的趋势。表 3-10 列出了这些杂多蓝的极谱数据，图 3-30 是 2 电子杂多蓝$LaH_2PW_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$ 的极谱和循环伏安图。

表 3-10　$LnPW_{12}$类型杂多蓝的极谱数据(vs·Ag/AgCl)

样　　品	$E_{1/2}$/V	样　　品	$E_{1/2}$/V
	−0.140		−0.117
$LaH_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.322	$NdH_4[PW_{12}O_{40}]\cdot 21H_2O$	−0.290
	−0.632		−0.576
	−0.136		−0.120
$LaH_4PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.244	$SmH_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.300
	−0.600		−0.610
	−0.156		−0.110
$CeH_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.320	$SmH_4PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.292
	−0.625		−0.565
	−0.140		−0.128
$CeNdH_4PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.300	$GdH_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.290
	−0.585		−0.596
	−0.125		−0.117
$Nd_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.315	$GdH_4PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$	−0.287
	−0.610		−0.56

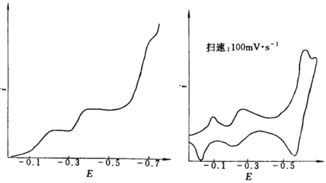


图 3-30　$LaH_2PW_{12}O_{40}\cdot 21H_2O$ 的极谱图和循环伏安图

3. 2∶18 系列 Dawson 结构的杂多蓝

Pope 曾经研究了 2∶18 系列钼和钨的杂多蓝[71]，并用控制电位电解制得并离析出 2,4,6 电子的杂多蓝钼的铵盐。$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 和$[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 都是 1,1,2 电子的还原步骤，而$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 和$[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 却是 2,2,2 电子的还原步骤。这种 2∶18 杂多钨酸盐和钼酸盐在还原步骤上的差异，Garvey 认为在 P_2Mo_{18}中引入电子前，必须克服 P_2Mo_{18}结构上的手性畸变，为提供

克服这种手性畸变的能量，所以 P_2Mo_{18}呈现偶数电子还原步骤[72]。在研究中还发现，杂多蓝的还原电位与中心原子无关，例如$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$和$[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$有很接近的极谱半波电位值。为了解释$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$比$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$有更正的极谱半波电位，以及杂多钼酸盐和钨酸盐有酸强度上的差异，Pope 提出了"球面电荷"的静电模型。随着溶液 pH 值的升高，杂多钼酸盐经历一个比杂多钨酸盐更强的歧化和分解。通过酸碱滴定发现，杂多蓝 $H_{12}[P_2W_{18}O_{62}]$的最后两个质子不能被中和。Maloney 在他的博士论文中，对 $H_6As_2Mo_{18}O_{62}$进行了循环伏安研究，发现有 6 个明显的还原步骤，相应于 2,2,2,4,8,4 电子还原过程。用控制电位电解还原的方法，我们制备了$[As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$的 2 电子、4 电子和 6 电子杂多蓝固体盐，用电位滴定、极谱和循环伏安手段研究了它们的氧化还原性质[73]。$[As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$的 2 电子、4 电子、6 电子杂多蓝钾盐的电位滴定结果表明，2 电子、4 电子杂多蓝分别有二个和四个可取代质子，为酸式盐 $K_6H_2As_2Mo_{18}O_{62}$和 $K_6H_4As_2Mo_{18}O_{62}$。而 6 电子杂多蓝只能被取代四个质子，最后两个质子在杂多阴离子分解以前不能被取代，分子式为 $K_6H_6As_2Mo_{18}O_{62}$。为了阻止碱解，杂多阴离子的还原要在 pH < 3.5 的溶液中进行，因而得到的杂多蓝也为酸式盐。图 3-31 为 $[As_2Mo_{18}O_{62}]^{n-}$的滴定曲线。在 pH = 4.20 的 HAc—NaAc 底液中，极谱测定均得到 3 个相似的还原波，$E_{1/2}$数据列于表 3-11。进行对数分析，以 $\log[i/(i_d-i)]$ 对 $E_{1/2}$作图，得一直线，说明是可逆波。根据直线的斜率等于 $n/0.059$，可求出每步还原的电子数都是 2。表 3-12 列出了 $[As_2Mo_{18}O_{62}]^{n-}$杂多蓝的循环伏安数据，它们的图形相似，均出现三对峰，与极谱波数一致。根据 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = (57-63)/n$ 关系，得到还原电子数为 2，并均为可逆波，进一步确证了极谱的分析结果。溶液稳定性实验表明，杂多蓝在水溶液中的稳定性要比杂多酸大得多，抗碱解能力增强。

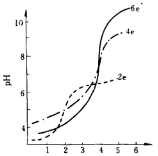


图 3-31 $[As_2Mo_{18}O_{62}]^{n-}$的滴定曲线
NaOH 溶液浓度为 $3.5055\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$
2e—2 电子杂多蓝；4e—4 电子杂多蓝；
6e—6 电子杂多蓝

表 3-11 极谱 $E_{1/2}$数据（vs·Ag-AgCl）/V

杂 多 蓝	波 1	波 2	波 3
$[H_2As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.151	-0.010	-0.187
$[H_4As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.170	-0.025	-0.200
$[H_6As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.170	-0.038	-0.020

表 3-12 循环伏安数据（在 $0.5mol\cdot L^{-1}$ HCl 中）

杂 多 蓝	E_{pc}/v	E_{pa}/v	ΔE_p/mV	电子数
$[H_2As_2Mo_{18}O_{63}]^{6-}$	0.387	0.412	25	2
	0.200	0.225	25	2
	-0.125	-0.100	25	2
$[H_4As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.400	0.424	24	2
	0.225	0.250	25	2
	-0.100	-0.075	25	2
$[H_6As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.401	0.425	25	2
	0.200	0.224	24	2
	-0.100	-0.075	25	2

4. 缺陷结构的杂多蓝

Keggin 和 Dawson 结构的杂多阴离子能够在某些条件下失去一个 MO_6 单元，而成为 1:11 或 2:17 的缺陷结构杂多阴离子，或者失去的 MO_6 单元被过渡元素取代而成为 XZM_{11} 或 X_2ZM_{17}类型的杂多阴离子。这类物种的还原产物，我们称为缺陷结构的杂多蓝。法国学者在缺陷结构杂多蓝的研究方面做了较多的工作。Souchay 等研究了 SiW_{11}，PW_{11} 和 P_2W_{17}的还原[74]。SiW_{11}经历二步的 2 电子还原，相应的极谱半波电位值是 -0.75 和 -0.93V。SiW_{11}的杂多蓝很不稳定，易发生下面的反应：

$$SiW_2^{V}W_9 \xrightarrow{+W^{VI}} SiW_2^{V}W_{10}$$

PW_{11}的极谱也出现两个极谱波，各相应于 2 电子还原步骤。P_2W_{17}的极谱出现三个 2 电子还原波，在 pH<3 时，前两个 2 电子还原波成为一个 4 电子还原波。PW_{11}和 P_2W_{17}的杂多蓝都不很稳定，容易慢慢地转变为 PW_{12}和 P_2W_{18}杂多蓝。Teze'等人对 $SiZW_{11}$（Z 是取代了多原子的金属离子）的氧化还原性质进行了研究[75]。在杂多蓝 $SiW_2^{V}W_9^{VI}$ 的溶液（HAc-NaAc 缓冲溶液）中加入金属离子 M（$M=Zn^{2+}$、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{2+}、Al^{3+}）后形成了 $SiMW_2^{V}W_9^{VI}$ 衍生物，分别测定它们的极谱，发现都出现二个极谱波，一个是 2 电子氧化波，另一个是 2 电子还原波，它们的极谱半波电位 $E_{1/2}$值和 $SiW_2^{V}W_9^{VI}$ 的 $E_{1/2}$值比较没有明显的不同，表明金属离子 M 的引入对多原子 W 的还原没有影响。$SiCuW_{11}$的极谱出现三个 2 电子还原波，第一个极谱波（$E_{1/2}=-0.34V$）是 Cu^{2+}的还原，后两个波是 W^{6+}的还原。$SiFe^{III}W_{11}$的极谱出现 1，2，2 电子的三个还原波，第一个单电子波是 Fe^{3+}的还原，后两个还原波是 W^{6+}的还原。表 3-13 列出了一些 $SiZM_{11}$的极谱半波电位。

表 3-13 $[SiZM_{11}O_{40}]^{n-}$的极谱半波电位①

化 合 物	$E_{1/2}$ (pH=4.7)	
	0/Ⅱ	Ⅱ/Ⅳ
SiW_{11}	-0.75	-0.93
$SiW_{11}Al^{III}$	-0.73	-0.98
$SiW_{11}Ni^{II}$	-0.75	-0.93
$SiW_{11}Nb^{V}$	-0.50 (0/Ⅰ)；-0.76 (Ⅰ/Ⅱ)	-0.97
$SiMo_{11}Sn^{IV}$	-0.08	-0.22
$SiMo_{11}Cr^{III}$	-0.15	-0.24
$SiMo_{11}Ni^{II}$	-0.18	-0.24

① 引自文献 [76]，单位：V。

5. 其他类型的杂多蓝

对 $SiMo_xW_{12-x}O_{40}^{4-}$（$x=1, 2, 3$）的极谱测定表明[77]，它们都出现四个 2 电子还原波。在 $SiW_{11}Mo$ 的极谱图中，由于 Mo 比 W 有更强的氧化性，所以第一个还原波是 Mo 的还原，有很正的 $E_{1/2}$值。在 $SiW_{10}Mo_2$ 和 SiW_9Mo_3 的极谱图中，前二个波是正值，后两个波是负值。从这三个物种的极谱数据可看出，在 SiW_{12}中被取代 1~3 个 Mo 原子，其最高还原电位（第一个 2 电子还原波）相差不大。在 $PMoW_{11}$的旋转铂电极极谱中[78]，出现二个 $E_{1/2}$值相差很大的单电子波（+0.52V 和 -0.04V）。第一个单电子波是 $PMo^{V}W_{11}O_{40}^{4-}$ 杂多蓝的生成，第二个单电子波可能是如下反应：$PMo^{V}W_{11}+e \longrightarrow PMo^{V}W^{V}W_{10}$。$PMo^{V}W_{11}$在 +0.56V 有一个阳极氧化波，但在 pH=2~5 时，这个阳极波慢慢减小，出现一个新的阳极波 +0.2V，可能发

生了下列歧化反应：

$$2PMo^{V}W_{11}\xrightarrow{OH^-}PMo_2^{V}W_{10}+PW_{11}$$

$PVW_{11}O_{40}^{4-}$ 和 $PV_2W_{11}O_{40}^{5-}$ 也有类似上述的反应。对 $XV^{V}Z_{11}O_{40}^{n-}$($X = P,Si,Ge,B,Zn,H_2$ 时,$Z = W$。$X = P,Si$ 时,$Z = Mo$)的循环伏安研究表明[78],每个阴离子中的 V(Ⅴ)都经历一个可逆的氧化-还原过程:$XV^{V}Z_{11}O_{40}^{n-}+e\rightleftharpoons XV^{IV}Z_{11}O_{40}^{(n+1)-}$,其还原电位都是正值(+0.52 ~ +0.08)。当发生氧化过程时,电位值与 pH 有关,但对每种电荷类型的阴离子都存在一个特定的 pH 值,在这个 pH 值以上电位值与 pH 无关。然而在这种条件下,含 V(Ⅴ)原子的杂多阴离子不稳定,易水解,使氧化过程不再是可逆的。Smith 用静态电极(浸蜡碳电极,热解石墨电极)循环伏安研究了 $PVW_{11}O_{40}^{4-}$(Ⅰ),$PVW_{10}O_{40}^{5-}$(Ⅱ),$HPV_4W_8O_{40}^{6-}$(Ⅲ)和 $H_3PV_6W_6O_{40}^{6-}$(Ⅳ)的氧化还原性质[79],从阴离子(Ⅰ)—(Ⅳ),分别经历了 1,2,4,6 电子还原。对于(Ⅰ)只有一步单电子还原,直到 −0.6V也无进一步的还原发生。(Ⅱ)在 $1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 中有一个 2 电子还原步骤(+0.34V),但在 pH 升高时这个 2 电子波分解为两个单电子波,可表示如下：

$$PV_2W_{10}O_{40}^{5-}+2e+H^+\longrightarrow HPV_2^{IV}W_{10}O_{40}^{6-}\text{(或者 }H_2PV_2W_{10}O_{40}^{5-}\text{)}$$

$$pH\geqslant 2\sim3\text{ 时}:PV_2W_{10}O_{40}^{5-}+e\longrightarrow PV^{IV}W_{10}O_{40}^{6-}\ (E_p=+0.37V)$$

$$PV^{IV}VW_{10}O_{40}^{6-}+e\longrightarrow PV_2^{IV}W_{10}O_{40}^{7-}\ (E_p=+0.0V)$$

(Ⅲ)和(Ⅳ)各有一个不可逆还原步骤,分别相应于 4 电子和 6 电子,也伴随有质子化发生。Smith 在其博士论文中进一步研究了上述 4 个杂多阴离子的氧化还原性质,并且发现还原电位和杂多阴离子电荷有线性关系。

我们曾经研究了$[P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}]^{(6+n)-}$($n = 1\sim4$)的氧化还原性质[80],并离析出它们的杂多蓝晶体,对其还原过程推测如下：

$$\text{对于 }n=1\sim3:\ P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}+nH^++ne\longrightarrow H_nP_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}$$

$$H_nP_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}+2H^++2e\longrightarrow H_{(2+n)}P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}$$

$$H_{(2+n)}P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}+2H^++2e\longrightarrow H_{(4+n)}P_2Mo_{18-n}V_nO_{62}^{(6+n)-}$$

$$\text{对于 }n=4:\ P_2Mo_{18-n}V_nO_{61}^{8-}+2H^++2e\longrightarrow H_2P_2Mo_{18-n}V_nO_{61}^{8-}$$

$$H_2P_2Mo_{18-n}V_nO_{61}^{8-}+2H^++2e\longrightarrow H_4P_2Mo_{18-n}V_nO_{61}^{8-}$$

此外,我们用控制电位电解法制备和离析出三个稀土配合物杂多蓝[81],它们的化学式分别为:$K_{13}[Sm(PMo_9^{VI}Mo_2^{V}O_{39})_2]\cdot32H_2O$、$K_{13}H_2[Sm(SiMo_9^{VI}Mo_2^{V}O_{39})_2]\cdot37H_2O$ 和 $K_{13}H_2[Tb(GeMo_9^{VI}Mo_2^{V}O_{39})_2]\cdot39H_2O$(分别简写为 Sm—P(2)、Sm—Si(2)和 Tb—Ge(2),括号内“2”代表还原电子数)。在 pH = 3.5 的 NaAc-HAc-$NaNO_3$-50%二噁烷中,测定了 Sm—Si(0)、Tb—Ge(0)、Sm—P(2)、Sm—Si(2)和 Tb—Ge(2)的循环伏安图,均出现两对循环伏安峰。表 3-14 为循环伏安数据。较高的还原峰电位表明稀土离子未发生还原,由 ΔE_p 值可知,两对循环伏安峰分别为 $Mo^{IV}\rightarrow Mo^{V}$ 的两个可逆 2 电子还原步骤。2 电子杂多蓝与未还原的杂多酸盐有类似的峰电位值表明,还原前后 Keggin 结构没有变化。由最高还原峰电位得到杂多蓝的如下氧化序:Sm—Si(2) > Sm—P(2) > Tb—Ge(2)。

表 3-14 循环伏安实验数据(vs.SCE,扫速: 100mV·s⁻¹)

化合物	E_{pc}/V	E_{pa}/V	ΔE_p/mV
Tb—Ge(0)	-0.040	-0.013	27
	-0.125	-0.098	27
Tb—Ge(2)	-0.044	-0.010	30
	-0.140	-0.099	41
Sm—Si(0)	-0.002	+0.039	41
	-0.102	-0.059	43
Sm—Si(2)	+0.011	+0.051	40
	-0.093	-0.053	40
Sm—P(2)	-0.020	+0.024	44
	-0.178	-0.140	38

具有 Keggin 结构的钨钼钒硅杂多蓝已经制得,其化学式分别为 $K_4H_2SiW_9Mo_2V^{IV}O_{40}\cdot 12H_2O$ 和 $K_4[H_5SiW_9V_2^{IV}V^{V}O_{40}]\cdot 11H_2O$[76],前者简化为 V(1),后者简化为 V(2),括号内的数值表示还原电子数。杂多蓝 V(1)形成后,ESR 谱表明是 V^{V} 被还原为 V^{IV},Mo^{6+} 没有被还原。V(1)的极谱呈现两个波,两个波的半波电位与未还原杂多酸相比差别不大,说明还原为杂多蓝后,结构并没有大的变化。V(2)的极谱半波电位也同未还原时相差不大。

我们还合成和离析了八种以缺位型 Dawson 结构钼磷杂多阴离子为配体的稀土杂多蓝 $K_{17}H_2\cdot[Ln(P_2Mo_{17}O_{61})_2]\cdot nH_2O$ 和 $K_{17}H_4\cdot[Ln(P_2Mo_{17}O_{61})_2]\cdot nH_2O$($Ln$ = La, Pr, Sm, Yb)[82]。电位滴定结果表明,八种杂多蓝在 pH = 10.0 以下均只有一个突跃,由滴定终点[OH]⁻/[阴离子]比值确定 2 电子杂多蓝[简化为 Ln(2)]中氢离子个数为 2, 4 电子杂多蓝[简化为 Ln(4)]中氢离子个数为 4。得到的杂多蓝为酸式盐,氢离子的个数与还原所加合的电子数相等。杂多蓝能在较宽的 pH 范围内存在,说明具有较好的抗碱解能力。八种杂多蓝的极谱和循环伏安图都相似。由实验结果可知,杂多蓝发生三步 2 电子氧化还原反应。循环伏安出现三对峰,表明氧化还原过程未发生异构化,杂多蓝仍为 α_2 构型。ΔE_p 值表明,随着还原程度增大,不可逆性渐增。由极谱 $E_{1/2}$ 与配体 $P_2Mo_{17}O_{61}^{10-}$ 的 $E_{1/2}$ 的相似性,可推知还原为 $Mo^{VI}\rightarrow Mo^{V}$,稀土离子未参与还原过程。表 3-15 是它们的极谱数据,以 pH = 3.5 HAc-NaAc-二𫫇烷为底液。表中 La(0) 指未还原杂多配合物 $K_{17}[La(P_2Mo_{17}O_{61})_2]\cdot 26H_2O$, La(2)指它的 2 电子杂多蓝,其他类同。

表 3-15 杂多蓝的极谱数据(V, vs. SCE)

化合物	$E_{1/2}$(第一波)	$E_{1/2}$(第二波)	$E_{1/2}$(第三波)
La(0)	0.220	0.068	-0.164
La(2)	0.252	0.100	-0.113
La(4)	0.260	0.127	-0.084
Pr(0)	0.212	0.060	-0.164
Pr(2)	0.257	0.121	-0.089
Pr(4)	0.276	0.129	-0.079
Sm(0)	0.231	0.172	-0.092
Sm(2)	0.241	0.100	-0.105
Sm(4)	0.250	0.116	-0.092
Yb(0)	0.220	0.092	-0.108
Yb(2)	0.257	0.116	-0.068
Yb(4)	0.263	0.116	-0.079

Flynn 用化学还原法制得了$[MnV_{13}O_{38}]^{7-}$的单电子杂多蓝，并离析出它的钾盐和铵盐，呈现出绿色的晶体[60]。新型杂多化合物$[P_2W_{15}O_{49}\text{-}ZnO_{14}(H_2O)_2\text{-}O_{49}W_{15}P_2]$的氧化还原性质研究表明[83]，它的第一个还原极谱波是可逆的 4 电子还原，并由控制电位电解法得到 4 电子杂多蓝。Müler 用硫酸肼作还原剂，制备出 8 电子杂多蓝$[H_6As_{10}^{III}Mo_8^{V}Mo_{16}^{VI}O_{90}]^{8-}$，并测定了它的晶体结构[84]。它的循环伏安实验结果也被报道，呈现四个准可逆的 2 电子氧化还原步骤，E_{pa}分别为 -0.06，+0.04，+0.43，+0.54V(vs.SCE)。$[W_{10}O_{32}]^{4-}$(钨酸盐-Y)也能被还原为 1 和 2 电子的杂多蓝[85]，但没有更进一步的还原。$H_2W_{12}O_{37}F_2$ 的氧化还原性质也有报道[86]，其极谱图中出现 1，1，2 电子的三个还原波。

3.3.3 杂多蓝的结构性质

1. 杂多蓝的电子光谱[62]

大多数未还原的杂多阴离子在近紫外区都有一个荷移谱带(200～350nm)，这个谱带被不严格的归属为 O→M 的荷移跃迁。当杂多阴离子被还原为杂多蓝时，这个最低能量的荷移谱带(LCT，即 Lowest energy charge transfer)强度减小，同时在可见和近红外区出现新的谱带(IVCT，即价间荷移谱带：intervalence charge transfer)。作为一级近似，对于一个给定的杂多阴离子结构，其 IVCT 谱带的强度和还原时引入的电子数成正比，许多杂多蓝的电子光谱中都反映出这一点。这个事实也支持了一个简单模型：在还原时，电子所进入的轨道恰恰是 O→M 荷移跃迁时接受电子的那个轨道。的确，已经发现第一极谱半波电位与 LCT 谱带的能量有线性关系。

(1) 荷移谱带(CT，即 Charge Transfer band)

JΦrgensen 曾经指出，荷移谱带的能量可以表示为所涉及的两个原子的光学电负性(Xopt)之差值[87]。这个概念已经被用于 V，Nb，Mo 和 W 配合物的荷移光谱，并且扩展到解释杂核之间的最低能量 IVCT 谱带的位置，例如用来解释$[PV^{IV}W_{11}O_{40}]^{5-}$的 $V^{IV}\rightarrow W^{VI}$的 IVCT 谱带[88]。

我们曾经测定了 2 电子、4 电子和 6 电子杂多蓝$[H_2As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$、$[H_4As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$、$[H_6As_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$的紫外光谱[73]，发现生成杂多蓝后，紫外区吸收谱带的强度减弱，并且随还原程度的增大，谱带强度减弱的更多，这是杂多蓝生成的又一证明。图 3-32 是它们的 UV 光谱图。我们在测定$[SiMo_{12}O_{40}]^{n-}$的 2 电子、4 电子杂多蓝的 UV 光谱时，也发现了荷移谱带随还原程度增大，谱带强度减弱的结果，说明引入电子后，电子跃迁能增大，还反映在吸收峰位置发生蓝移[89]。

(2) IVCT 谱带

目前，对杂多蓝出现在可见和近红外区的 IVCT 谱带有很不一致的归属和解释。对于未质子化的 Keggin 结构杂多蓝，在多数情况下都观察到三个谱带，即 A 谱带(8～10kK)，B 谱带(13～16kK)和 C 谱带(对 W 约为 20kK，对 Mo 是 18kK)，当从单电子杂多蓝还原到 2 电子杂多蓝时，这些谱带的强度增加一倍，并且 A 谱带和 B 谱带出现 1～2kK 的蓝移。杂多蓝的 IVCT 谱带强度和位置受质子化程度的影响而发生改变。当杂多蓝发生质子化时，A 谱带出现蓝移，甚至可能覆盖了 B 谱带。杂多蓝的结构不同，对 IVCT 谱带有很大影响。能量较低的 A 谱带被归属为 IVCT 谱带，理由是：①当混合价特征失去时，例如，$SiMo^{V}Mo^{VI}W_{10}\rightarrow SiMo_2^{V}W_{10}$时，这

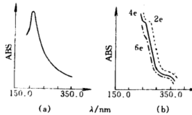


图 3-32 $[As_2Mo_{18}O_{62}]^{n-}$还原前后的 UV 光谱图

(a) 还原前；(b) 还原后

个谱带将消失；②在混合型杂多阴离子的还原产物中，例如$[V^{IV}W_5O_{19}]^{4-}$，这个谱带有更高的能量，它的位置和光学电负性差值有联系，并且这个谱带的强度依据电子离域程度的不同而有很大的变化范围($\varepsilon_{max}=280\sim1600$)。

B谱带是杂多蓝电子光谱中最主要的特征谱带，它的出现是形成了杂多蓝的重要标志，但是对它的合理归属目前还很困难。Fruchart 等人提出在 Mo_6 八面体之间以棱共用相联接的 M_3O_{13}簇里，金属原子之间的 IVCT 能量是不同于以角顶相联接的 MO_6 八面体之间的 IVCT 能量，他把这两种跃迁分别称为“簇内跃迁”和“簇外跃迁”[77]。因此，他把 A 谱带归属为“簇内跃迁”和 B 谱带归属为“簇外跃迁”。这种归属存在很多问题。例如，$[SiMo^{V}Mo_2^{IV}W_9O_{40}]^{5-}$ 和 $[SiV^{IV}V_2^{V}W_9O_{40}]^{5-}$ 的结构特点决定它们只能有“簇外跃迁”的 IVCT 谱带，但是却有 A 谱带出现。

Pope 考虑到在杂多蓝结构中 MO_6 八面体的局部对称性已经不是 C_{4V}，而是发生了畸变的事实，对适合于 C_{4V}对称性的分子轨道能级图作了修改[62]（见图 3-33），比较合理地解释了$[M_6O_{19}]^{n-}$(C_{4V} 对称性)没有 B 谱带而其他杂多蓝(C_{4V} 畸变)有 B 谱带的实验结果。他把 B 谱带归属为 $b_2(1)\rightarrow r_1(2)$跃迁。第三种对 B 谱带的归属适用于 Keggin 结构杂多蓝，认为三个角共用 MO_6 组分之间的三角形簇起到发色团的作用。当还原时，三角形 M_3 簇被引入一个电子，使其中一个“多原子”M 被还原，另外两个未还原的多原子的 d_{xy}轨道相互作用，产生了能级差为 $2J$ 的两个能级(成键和反键)，其 $2J$ 值也可由 ESR 谱数据的计算处理而得到。这种 B 谱带的归属对 Keggin 结构钼的杂多蓝的解释是相当满意的。

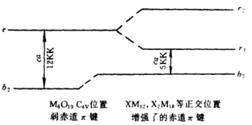


图 3-33　Pope 修改后的分子轨道能级图(部分)

由于 C 谱带的能量不受杂多蓝还原程度的影响，所以排除了它是 IVCT 谱带的可能性。Fruchart 等人把 C 谱带归属为配体场跃迁 $b_2\rightarrow b_1$(即 d-d 跃迁)，但是 Garner 认为它是 M→O 的 $\pi\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。杂多蓝电子光谱中有时观察不到 C 谱带，是由于它有时被 B 谱带所覆盖。一般来讲，IVCT 谱带的强度按下列次序增强：$[M_6O_{19}]^{n-}<\alpha$-$[XM_{12}O_{40}]^{n-}<\beta$-$[XM_{12}O_{40}]^{n-}<\alpha,\beta$-$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}<[W_{10}O_{32}]^{5-}$。每个 W^{V} 的摩尔消光系数从$[W_6O_{19}]^{3-}$ 的 280 到$[W_{10}O_{32}]^{5-}$ 的 7500。这个结果可能是由于 M^{V}—O—M^{IV} 键角的不同所引起(从$[W_6O_{19}]^{2-}$ 的 100°到$[W_{10}O_{32}]^{4-}$ 的 175°)。

2.　*d-d* 跃迁谱带

由于 C 谱带在还原程度增加时谱带位置不发生变化，所以被认为是 d-d 跃迁。比较 $SiMo_{12}$和 SiW_{12}的 C 谱带位置时发现，前者(对 Mo，约为 18 kK)比后者(对 W，约为 20～21kK)有更低的能量。因为这种差别也曾经在 Mo^{V} 和 W^{V} 的单核含氧配合物中出现过[90]，这就支持了 C 谱带是 d-d 跃迁($^2B_2\rightarrow{}^2B_1$)的归属。

在 W^{V} 的单核含氧配合物(C_{4V} 对称性)的电子光谱中，有两个 d-d 跃迁谱带。第一个($^2B_2\rightarrow{}^2E$)在 14 kK 处出现，并且这个谱带与氧原子的 π 反键影响有关。预计在单核含氧配合物和杂多蓝之间没有太大的差别(杂多蓝的 O_d 与单核含氧配合物中的 O 相似)，所以可能是 14kK 的 d-d 跃迁被 13.7 kK 的 IVCT 谱带所覆盖。第二个 d-d 跃迁谱带($^2B_2\rightarrow{}^2B_1$)与赤道平

面配位原子的配体场强度有关，在$[WOCl_5]^{2-}$中它出现在25 kK[90]。如果假设在杂多蓝中O_b和O_c有很弱的配体场强度，就可以解释比25 kK小的C谱带(对于SiW_{12}是19.6 kK)是*d-d*跃迁谱带。然而，19.6 kK谱带有很大的吸收强度($\varepsilon \approx 1000$)，比$WOCl_5^{2-}$ ($\varepsilon = 16$) *d-d*谱带的强度大很多。可能的原因是：①杂多蓝中是C_3而不是C_{4V}对称性。②它靠近IVCT谱带而产生“强度偷窃”。另外，在SiW_9Mo_3的单电子杂多蓝光谱中出现一个奇怪的、强度很大的反对称形谱带在12～16 kK范围。由于在这段能量范围内不能有任何IVCT谱带的存在(可能有的两个IVCT跃迁是在8 kK和20 kK)，这个谱带可能是$Mo^{V}\,{}^2B_2 \rightarrow {}^2E$的*d-d*跃迁，在这个位置时呈现反对称形状[91]。表3-16列出了一些杂多蓝的电子光谱实验数据[77]。

表3-16　杂多蓝的电子光谱实验数据①

杂多蓝物种	还原电子数	IVCT	IVCT	*d-d*
α-SiW_{12}	Ⅰ	7.8(1400)	13.7(1850)	19.6(1000)
	Ⅱ	9.5(3200)	15.6(4200)	20(sh)
β-SiW_{12}	Ⅰ	7.6(2200)	11.7(3400);15(sh)	20(sh)
	Ⅱ	8.2(5200)	15.2(5800)	20.5(sh)
α-$SiW_{11}Nb^{V}$	Ⅰ	8.0(1350)	14.3(1950)	21.5(sh)
	Ⅱ	9.7(3250)	15.9(4500)	21(sh)
α-H_2W_{12}	Ⅰ	8.3(1450)	14.5(2100)	21(sh)
	Ⅱ	10(3500)	16.6(4700)	20(sh)
β-H_2W_{12}	Ⅰ	8.0(200)	11.3(3100);15.4(sh)	20(sh)
	Ⅱ	8.5(400)	15.1(4200)	20(sh)
α-$SiW_{11}Mo$	Ⅰ	13.5(sh)	19.6(950)	
	Ⅱ	9.5(2450)	15.7(3900)	21.8(2700)
β-$SiW_{11}Mo$	Ⅰ	13.8(8200)	20(1050)	
	Ⅱ	9.3(1950)	15.8(2500)	22(sh)

① 引自文献[77]，表中括号内数值是摩尔消光系数，谱带位置的单位是kK，sh表示肩峰。

我们对$SiMo_{12}$、PMo_{12}、$AsMo_{12}$和$GeMo_{12}$的2电子、4电子杂多蓝进行了可见区(500～900nm)电子光谱测定，表3-17是实验数据。这些杂多蓝在500～900nm波长范围内仅出现一个强度很大的吸收峰。根据对这八种杂多蓝的ESR谱测定(见后面部分)，发现Keggin结构中MoO_6八面体结构单元的对称性发生了畸变。如果这个谱带是*d-d*跃迁，光谱上应该出现分裂或肩峰。但是仅出现一个吸收谱带，并且谱带强度很大，所以排除了它是*d-d*跃迁的可能性，被认为是IVCT谱带。当2电子杂多蓝转变为4电子杂多蓝时，谱带强度增大，但谱带位置基本保持不变，表明引入的电子之间没有发生强烈的偶合，而以各自独立的环境存在，反映了电子定域性的增强。这和ESR谱实验结果相一致。由此可以推测，还原电子可能是各自进入不同的边共用Mo_3O_{13}簇。这八种杂多蓝的IVCT谱带可被认为是由角顶共用氧原子O_b为桥氧的$Mo^{5+}—O_b—Mo^{6+} \longrightarrow Mo^{6+}—O_b—Mo^{5+}$荷移跃迁。

表3-17　杂多蓝的可见区电子光谱实验数据①

杂　多　蓝		Si(2)	Si(4)	P(2)	P(4)	As(2)	As(4)	Ge(2)	Ge(4)
谱带位置	nm	745.0	746.3	786.3	782.1	802.5	801.7	811.3	814.2
	kK	13.42	13.40	12.72	12.79	12.46	12.47	12.32	12.28

① Si(2)表示$SiMo_{12}$的2电子杂多蓝，其他类似。

由上述可见，杂多蓝电子光谱的归属和解释目前很不完善，有些归属和解释所依据的事实还很不充分，进一步的改进和完善还有待于深入的理论和实验研究。

3.3.4 杂多蓝的磁性和 ESR 谱

1. 磁性

迄今为止，对杂多蓝的磁性测定报道很少。对于$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$、$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$和$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$，它们的单电子杂多蓝磁矩是 1.4 B.M.(37℃)[92]，但是它们的 2 电子杂多蓝都是抗磁性的，表明进入的第二个电子和第一个电子自旋成对。

Kozik 等人用 Evans NMR 磁化率测定法研究了七个 2 电子杂多蓝 α-$[SiW_{12}O_{40}]^{6-}$、α-$[(H_2O)ZnSiW_{11}O_{39}]^{8-}$、$\alpha$-$[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$、$\alpha$-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{8-}$、$\alpha$-$[P_2Mo_6W_{12}O_{62}]^{8-}$、$\alpha_1$-$[P_2MoW_{17}O_{62}]^{8-}$和 α_2-$[P_2MoW_{17}O_{62}]^{8-}$的磁性[93]（α,α_1,α_2，分别表示不同的异构体）。发现它们的抗磁性比未还原的相应杂多阴离子的抗磁性还要大，这多余的抗磁性被认为是由于还原电子产生的“环电流效应”所引起。在这些杂多蓝分子中，还原电子以离域的形式存在，当有外加磁场时，这些离域的电子围绕分子表面（近似为球面或椭球面）旋转，旋转平面的取向垂直于外加磁场，这种离域电子的“环电流效应”使 2 电子杂多蓝有更多的抗磁性，这个研究结果支持了偶数电子杂多蓝是抗磁性分子的假设。

2. ESR 谱

考虑到杂多阴离子结构中 MO_6 单元的对称性近似为 C_{4V}，同单核含氧配合物 MOL_5^{n-} 相类似，而还原为杂多蓝后结构基本保持不变，所以我们采用了图 3-24 的分子轨道能级图来讨论杂多蓝的分子结构。同样，在讨论杂多蓝的 ESR 谱时，我们仍然假定杂多蓝分子中 MO_6 单元为 C_{4V} 对称性，而采用图 3-24 所示的分子轨道能级图来讨论杂多蓝的 ESR 谱。如果取 M—O 键作为 Z 轴，从图 3-24 的能级图可看到，所有 d 轨道中，d_{xy} 轨道是能量最低的，并且这个轨道能够参与和 4 个赤道平面配体的 π 键结合。Ballhausen 等人对 C_{4V} 对称性的 MOL_5^n 型单核含氧配合物提出如下的分子轨道线性组合：

$$|B_2> \equiv \beta_2|d_{xy}> - \beta_2'|\psi_{b_2}>$$

$$|B_1> \equiv \beta_1|d_{x^2-y^2}> - \beta_1'|\psi_{b_1}>$$

$$|E> \equiv \varepsilon|d_{xz},\ d_{yz}> - \varepsilon'|\psi_e>$$

上式中配体轨道 ψ 是对称性匹配的群轨道。对于 d^1 构型金属离子（如 W^{5+}、Mo^{5+} 等），其未成对电子占据 b_2 轨道（见图 3-24），通过下列公式可以计算它的 ESR 谱参数[94]：

$$g_{/\!/} = 2.0023 - 2\left[\frac{(2\lambda_M\beta_2\beta_1 - \lambda_1\beta_2'\beta_1')}{\Delta E(B_2 - E_1)}\right] \times (2\beta_2\beta_1 - 2\beta_1\beta_2'S_{b_2} - 2\beta_2\beta_1'S_{b_1} - \beta_1'\beta_2') \quad (1)$$

$$g_{\perp} = 2.0023 - \left[\frac{2\lambda_M\beta_2\varepsilon}{\Delta E(B_2 \rightarrow E)}(\beta_2\varepsilon - \beta_2\varepsilon'S_e - \varepsilon\beta_2'S_{b_2})\right] \quad (2)$$

$$-\frac{A_{/\!/}}{P} = K\beta_2^2 + \frac{4}{7}\beta_2^2 + 2.0023 - g_{/\!/} + \frac{3}{7}(2.0023 - g_{\perp}) + \left[\frac{6}{7}\frac{\lambda_M\beta_2\varepsilon}{\Delta E(B_2 \rightarrow E)}(\beta_2\varepsilon'S_e + \varepsilon''\beta_2'S_{b_2})\right] + \left[2\frac{(2\lambda_M\beta_2\beta_1\lambda_L\beta_2'\beta_1')}{\Delta E(B_2 - B_1)}(2\beta_2\beta_1'S_{b_1} + 2\beta_1\beta_2'S_{b_2} + \beta_1'\beta_2')\right] \quad (3)$$

$$-\frac{A_{\perp}}{P} = K\beta_2^2 - \frac{2}{7}\beta_2^2 + \frac{11}{14}(2.0023 - g_{\perp}) + \frac{11}{7}\left[\frac{\lambda_M\beta_2\varepsilon}{\Delta E(B_2 \rightarrow E)}\right](\beta_2\varepsilon'S_e + \varepsilon\beta_2'S_{b_2}) \quad (4)$$

上述公式中，λ_M、λ_L 分别为金属离子和配体的旋轨偶合参数，S_{b_2}、S_{b_1} 和 S_e 是重迭积分，$P=2.0023\beta_e g_n \beta_n<r^{-3}>$，$K$ 是各向同性费米接触项。如果重迭积分和 λ_L 项被忽略不计，由上述公式的化简和组合将会得到下列各式：

$$g_{/\!/}=2.0023-\frac{8\beta_2^2\beta_1^2\lambda}{\Delta E(B_2\rightarrow B_1)} \tag{5}$$

$$g_{\perp}=2.0023-\frac{2\beta_2^2\epsilon^2\lambda}{\Delta E(B_2\rightarrow E)} \tag{6}$$

$$\beta_2^2=\frac{7}{6}\left(\frac{A_{\perp}-A_{/\!/}}{P}\right)-\frac{7}{6}(2.0023-g_{/\!/})+\frac{5}{12}(2.0023-g_{\perp}) \tag{7}$$

由（7）式我们可以计算得到近似的赤道 π 键分子轨道系数 β_2。用（5）和（6）式计算 $g_{/\!/}$、$g_{\perp}$ 需要已知配体场跃迁能 $B_2\rightarrow B_1$ 和 $B_2\rightarrow E$，而对于杂多蓝来讲，强度很大的 IVCT 谱带往往会影响获得准确的配体场跃迁能 $B_2\rightarrow B_1$ 和 $B_2\rightarrow E$。对杂多蓝的 ESR 谱测定，能提供有关电子离域程度和结构对称性等方面的信息。杂多蓝中电子的离域程度可用分子轨道组合系数 β_2 来估计，β_2^2 的物理意义是未偶合电子在 Mo^V 的 $|d_{xy}>$ 轨道上的几率。可由（7）式近似地求得 β_2^2 值，对于含 Mo 的杂多蓝，式中的 P 值可近似地采用 Mo^{3+} 离子的 P 值，即 $P=-55\times10^{-4}cm^{-1}$。尽管 β_2 的数值是近似的，误差约为 5%，但是比较结构相似的杂多蓝的 β_2 值是有重要意义的，可以得到未偶电子离域程度的信息。另外，许多研究结果认为，杂多蓝中的电子离域有两种方式：①从一个金属原子到下一个金属原子的热活化电子跳跃；②通过桥氧原子形成 π 键，使电子发生从被还原的金属原子到邻近金属原子的基态离域。由于杂多蓝阴离子中金属-金属间距约为 0.33～0.37nm，所以基态离域很可能是通过 d_{xy} 轨道和桥氧原子之间的 π 相互作用所引起，这种 π 相互作用的程度也可以近似地用 β_2 值来估计。此外这种 π 相互作用的程度还与 M^{5+}—O—M^{6+} 的夹角 θ 有关，θ 角越接近 180°越有利于基态离域。正是由于基态离域的存在，才导致了价间荷移谱带（IVCT 谱带）的非零强度。IVCT 谱带的能量（E_{op}）和热活化电子跳跃的活化能（E_{th}）有关[95]，即 $E_{[op]}\approx4E_{th}$。基态离域程度越大，也越容易发生热活化电子跳跃。

具有 Lindqvist-Aaronsson 结构的杂多蓝 $[V^VW_5O_{19}]^{4-}$、$[Mo^VW_5O_{19}]^{3-}$ 和 $[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$ 的 ESR 谱已经被研究[59][96～98]。前两个的 ESR 谱呈现 V(Ⅳ)和 Mo(Ⅴ)的轴对称谱特征，并能很好的分辨出超精细结构。$[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$ 的 ESR 谱在 77K 时能很好的分辨出，$g_{\perp}=1.930$；$g_{/\!/}=1.919$；$A_{\perp}=34.5$ G；$A_{/\!/}=80.5$ G。然而，当温度高于 117K 时，它的超精细结构消失，这是由于在 ESR 时间标度内（$<5\times10^7s^{-1}$），$[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$ 阴离子内部的电子跳跃只有在温度低于 117K 时才是很慢的。根据线宽的变化，估计它的 E_{th} 值为 0.155eV[97]。图 3-34 是单电子杂多蓝 $[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$ 在 77K 时的 ESR 谱，对于 $[Mo^VW_5O_{19}]^{3-}$ 和 $[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$，由它们的 ESR 实验参数，通过(7)式计算得到的分子轨道组合系数

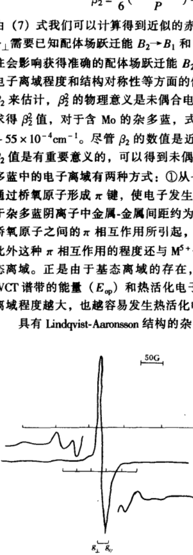


图 3-34　$[Mo^VMo_5O_{19}]^{3-}$ 在 77K 时的 ESR 谱

β_2 分别为 0.91 和 0.92，基本上相同。因为 β_2 值越大，电子的离域程度越小，所以从 β_2 值可反映出$[Mo^V Mo_5O_{19}]^{3-}$的电子离域程度很小，电子主要定域在 Mo^V 原子上，这个结论和它的 IVCT 谱带有很低强度（200 $M^{-1}cm^{-1}$）的实验结果相一致。Sanchez 等人研究了$[W_6O_{19}]^{3-}$和$[W_5NbO_{19}]^{4-}$单电子杂多蓝的 ESR 谱[99]，并对实验结果进行了计算机模拟。$[W_6O_{19}]^{3-}$在 10K 时的冷冻溶液 ESR 实验谱图出现明显的各向异性谱特征，表明 W(Ⅴ)离子处于一个轴向配体场中，相应的 g 值分别为 $g_x = 1.76, g_y = 1.76, g_z = 1.703$。$[NbW_5O_{19}]^{4-}$的冷冻溶液 ESR 谱即使在 4K 的低温时也分辨不出精细结构，由计算机模拟得到的 ESR 参数为 $g_x = 1.742, g_y = 1.722, g_z = 1.684$。图 3-35 是$[W_6O_{19}]^{3-}$和$[W_5NbO_{19}]^{4-}$的 ESR 实验谱和计算机模拟谱。从图中看到，$[W_6O_{19}]^{3-}$的 ESR 谱随温度升高，其谱线线形发生变化，在 40K 以上时开始出现各向同性谱，反映了温度升高时热活化电子跳跃的加快。$[NbW_5O_{19}]^{4-}$出现线宽很大的 ESR 谱，被认为是未成对电子和 Nb 核（$I = 9/2$）的超精细偶合的影响。

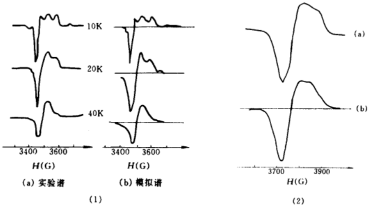


图 3-35 ESR 谱

(1) $[W_6O_{19}]^{3-}$的 ESR 谱；(2) $[NbW_5O_{19}]^{4-}$的 ESR 谱(4K)

(a) 实验谱；(b) 模拟谱

对于 Keggin 结构的杂多蓝，ESR 谱研究工作为最多。表 3-18 列出了几个 Keggin 结构钼的单电子杂多蓝 ESR 谱参数[97]。它们的 ESR 谱图出现超精细结构，表明未偶电子和一个单个[95,97]Mo 核（$I = 5/2$）相互作用。与$[Mo_6O_{19}]^{3-}$的情况类似，其超精细结构的分辨需要在低温条件下（< 50K）。这表明高的温度时发生了电子跳跃，E_{th}值范围是 0.035 ~ 0.055eV。Keggin 结构钼的单电子杂多蓝比$[Mo_6O_{19}]^{3-}$有更大的电子离域程度，因为前者结构中有角共用氧原子的 MoO_6 单元，角共用氧原子的 MoO_6 单元之间容易发生电子离域，因为这种情况下的键角适合于轨道重迭。由 β_2 的近似值也可说明以上结论：$[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$的 $\beta_2 = 0.79$，而$[M_6O_{19}]^{3-}$的 $\beta_2 = 0.92$。

我们曾经系统地研究了 $SiMo_{12}$，PMo_{12}，$AsMo_{12}$和 $GeMo_{12}$的 2 电子和 4 电子杂多蓝多晶粉末 ESR 谱[67]，还计算了有些杂多蓝的分子轨道组合系数 β_2 值。表 3-18 列出了这八种杂多蓝多晶粉末在低温时（-100℃）的 ESR 谱实验参数。在杂多蓝中，由于 Mo^{5+}—O—Mo^{6+} 间形成 d-$p\pi$ 键而使电子发生基态离域。这种 π 相互作用程度除可近似用β_2^2 来估计外，还与 Mo^{5+}—O—Mo^{6+} 间的夹角 θ 有关。θ 角越接近 180°，越有利于基态离域。由于杂多蓝中还原电子数

增多,导致结构上轻微畸变,θ 角变小,从而降低了基态离域程度。而还原电子数增多,又使桥氧原子负电荷密度增大,不利于热活化电子跳跃发生,也降低了电子离域程度。比较表 3-18 中的 β_2^2 值,得到电子定域程度次序为:2 电子、4 电子杂多蓝 > 单电子杂多蓝。As(2)和 As(4)的 ESR 谱出现超精细结构分裂及八面体畸变特征,这表明引入偶数电子后,电子间的配对偶合程度很小,每个还原电子主要定域在各自 Mo^{5+} 离子的 $|B_2>$ 轨道上,并且和 Mo^{5+} 的核磁矩(^{95}Mo 和 ^{97}Mo 同位素,$I = 5/2$)相互作用,出现了超精细分裂峰。As(4)和 Ge(2)的 ESR 谱图由图 3-36 所示。从中可看到,引入还原电子后使 MoO_6 单元的对称性降低,出现了八面体畸变。实测 Ge(2)的 ESR 谱出现轴向对称性(C_{4v})特征。P(4),Si(4)及 Ge(4)出现各向异性谱图形,将信号放大时,能看到超精细分裂峰 $A_{//}$。P(2)显示出各向同性谱。由此可见,杂原子及还原电子数不同,使结构发生畸变的程度也不同。

表 3-18 Keggin 结构钼的杂多蓝 ESR 谱实验参数(-100℃)

杂多蓝	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$(G)	$A_{\perp}$(G)	$\bar{g}$	β_2^2
P(4)			85		1.949③	
P(2)					1.950	
As(2)	1.958	1.936 1.920	84	30 55	1.938	0.81
As(4)	1.958	1.940 1.925	85	45 38	1.939	0.82
Ge(4)			82		1.949③	
Ge(2)	1.926	1.958	81	32	1.947	0.84
Si(4)			81		1.949③	
Si(2)			83		1.950③	
As(4)①	1.958	1.940 1.925	85	45 38		
$[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$②	1.938	1.949	60.7	27.2		0.59
$[AsMo_{12}O_{40}]^{4-}$②	1.935	1.948	64.4	28.2		0.60
$[SiMo_{12}O_{40}]^{5-}$②	1.931	1.944	65.5	32.0		0.59
$[GeMo_{12}O_{40}]^{5-}$②	1.935	1.951	68.5	33.6		0.62

① 室温(20℃);② 引自文献[97];③ $\bar{g}$ 值是取自谱线中点的 g 值。

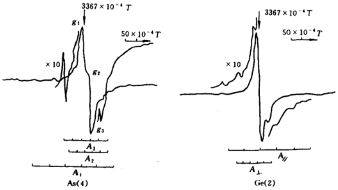


图 3-36 As(4)和 Ge(2)的 ESR 谱图(-100℃)

由于自旋-晶格驰豫和自旋-自旋弛豫对 ESR 谱宽的影响，一般室温下很难得到杂多蓝的 ESR 谱。但我们在室温下测定 As（4），P（4）的 ESR 谱则发现，它们仍出现类似于低温测定的各向异性谱图。As（2），Ge（2）也有同样情况。这反映出四方畸变场转强，使得产生顺磁共振的基态能级与激发态能级间相距较远。测定结果还表明，自旋-自旋驰豫对谱宽的影响极小。这些说明，Keggin 结构固体杂多蓝具有三级结构特征，即杂多阴离子之间是以二水合氢离子（$H_2O\cdots H^+\cdots H_2O$）与外部氧原子（$O_b$，$O_c$，$O_d$）形成氢键而相连的，具有类似于“分子筛”的笼形结构[100]，这种结构自然增大了杂多蓝阴离子间的距离，使磁偶极间的相互作用减小。

我们在 30 ~ 150℃范围内测定了 As(2)，As(4)和 Ge(2)的多晶粉末变温 ESR 谱（见图 3-37）。从中可看出，随温度升高，谱线形状明显变化。这可认为是三级结构变化对阴离子结构畸变产生了影响。结合热谱研究结果，在 60 ~ 100℃间，杂多蓝固体逐渐失去结晶水。在 100 ~ 250℃间逐渐脱掉结合水，而结合水是构成杂多蓝三级结构的重要因素。结合水失去后氢键破坏，使 O_b—Mo，O_c—Mo，O_d—Mo 键强度及键长轻微改变，从而引起 MoO_6 单元结构畸变。

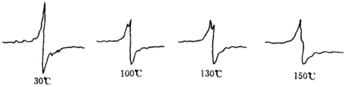


图 3-37　As(2)的变温 ESR 谱图

一些 Keggin 结构钨的杂多蓝 ESR 谱参数列于表 3-16。温度在 77K 时，它们都有一个线宽为 100 G 的各向同性谱图。当温度降低时，逐渐出现线宽为 20 G 的正交分量（g_1, g_2, g_3）。从光谱可推测电子定域在正交对称性的 W^V 原子中心上。表 3-19 中 g 值的变化可能反映了杂多蓝阴离子中 W 原子偏离轴对称的程度以及 W—O 键共价性的变化。Keggin 结构钨的 2 电子杂多蓝不出现 ESR 信号，表明引入的 2 个电子完全成对。

表 3-19　α-$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$单电子杂多蓝的 ESR 谱参数[54][101]

X	$\langle g\rangle$	g_1	g_2	g_3
P	1.827		1.827①	
Si	1.821	1.85	1.822	1.79
Ge	1.814	1.848	1.816	1.779
B	1.817	1.854	1.823	1.773
H_2	1.805	1.852	1.805	1.759
Co(Ⅱ)	1.79②		—②	

① 在 14K 时几乎是各向同性谱线。

② 在 77K 时测得，也出现了 Co(Ⅱ) 信号（g = 2.19 和 5.2）。

一些含钒的 Keggin 结构杂多蓝的 ESR 谱已经有报道[58,102~105]，室温下 $PV^{IV}V^{V}W_{10}$ 和（V）$V^{IV}V^{V}W_{10}$有实质上同样的 ESR 谱，都出现重迭的 8 和 15 线谱，有同样的 g 值和 53 G 的线宽[62]。在温度 77K 时，$PV^{IV}V^{V}W_{10}$的 ESR 谱出现一个轴对称 V（Ⅴ）中心的信号。这些实验结果意味着有两种异构体分布，一种是 VO_6 非邻接的，在所有温度下电子交换很慢。

另一种是 VO_6 邻接的，电子交换在室温下是快速的而在 77K 时很慢。

Dawson 结构 $[X_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$（X = P，As）的氧化还原性质与其他杂多蓝有所不同，前者在任何条件下都不能得到奇数电子还原步骤，这被认为是由于结构的手性畸变所引起。例如 α-P_2Mo_{18}中的 Mo 原子是严重偏离 C_{4V} 对称性，当 Mo（Ⅵ）被还原到 Mo（Ⅴ）时，可预料 Mo 原子的局部对称性将恢复到更接近 C_{4V}，即通过非轴向 Mo—O 键长的均衡而达到对称性的恢复。对 $P_2Mo_2^{V}$ Mo_{16}的^{17}O 和^{31}P NMR 谱研究指出二个 Mo（Ⅴ）原子位于邻接的赤道位置上。所以，它们所表现的抗磁性被认为是由于通过几乎线性的 Mo^{V}—O—Mo^{V} 桥的反铁磁性偶合。表 3-20 列出了一些 Dawson 结构钨的单电子杂多蓝的 ESR 参数。对于 Dawson 结构 α-异构体，有 6 个 A 型（帽位置）MO_6 和 12 个 B 型（赤道位置）MO_6。从 ESR 谱可推测，未偶电子位于 B 型 MO_6 金属原子上。由正交的 ESR 谱看出，Dawson 结构钨的杂多蓝中电子可以在较高的温度定域（大约 100K，而 Keggin 结构是 < 77K）。

表 3-20　X_2W_{18}系列杂多蓝的 ESR 谱参数[54]

杂 多 蓝	⟨g⟩	g_x	g_y	g_z
$[P_2W_{18}O_{62}]^{7-}$	1.858	1.906	1.854	1.814
$[As_2W_{18}O_{62}]^{7-}$	1.854	1.905	1.849	1.810
$[H_2W_{18}F_6O_{56}]^{9-}$		1.811	1.852	1.917
$[AsH_2W_{18}O_{60}]^{8-}$		1.743	1.775	1.809

稀土配合物杂多蓝 $K_{17}H_2$ [La（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$26H_2O$（2 电子还原，简记为 La（2））、$K_{17}H_4$ [La（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$28H_2O$（4 电子还原。简记为 La（4））、$K_{17}H_2$ [Pr（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$32H_2O$（2 电子还原，简记为 Pr（2））、$K_{17}H_4$ [Pr（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$33H_2O$（4 电子还原，简记为 Pr（4））、$K_{17}H_2$ [Sm（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$34H_2O$（4 电子还原，简记为 Sm（2））、$K_{17}H_4$ [Sm（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$29H_2O$（4 电子还原，简记为 Sm（4））、$K_{17}H_4$ [Yb（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$32H_2O$（2 电子还原，简记为 Yb（2））、$K_{17}H_4$ [Yb（$P_2Mo_{17}O_{61}$）$_2$] ·$31H_2O$（4 电子还原，简记为 Yb（4））的 ESR 谱已经被测定[82]。结果表明，这八种杂多蓝的 ESR 谱都为各向同性谱线型，但由于所含单电子数、温度、稀土元素不同，使 g 值和电子弛豫时间、微分曲线两点间距不同。八种杂多蓝的 ESR 谱数据列于表 3-21，图 3-38 为 Mo（Ⅴ）的 ESR 信号谱图。从表中数据看出，此系列杂多蓝的 g 值相近，为 1.92 左右，表明含有 Mo（Ⅴ）离子，且未成对电子不是孤立的。ESR 谱线宽 ΔH_{pp}比常温值明显减小，谱线变得很尖锐，说明稀土元素对此类配合物中 Mo（Ⅴ）配位环境有影响。另外，从电子弛豫时间 T_2 看，La→Yb 弛豫时间变长，这可能是稀土元素内层 f 电子作用的结果，由于 La→Yb，核电荷增加，Ln^{3+} 离子半径收缩，电荷密度相应增大，与 P_2Mo_{17}配体上 Mo（Ⅴ）作用增强。低温时弛豫时间比常温时弛豫时间长，说明低温时电子受束缚程度大，变得较不活跃，而较高温度时电子活跃，表明电子跃迁是热活化跃迁。

表 3-21　ESR 数据

	常温下		
化 合 物	g	ΔH_{pp}(G)	T_2(sec.)
La(2)	1.928	165	4.15×10^{-10}
La(4)	1.924	170	4.01×10^{-10}

续表

常温下			
化合物	g	ΔH_{pp}(G)	T_2(sec.)
Pr(2)	1.917	182.5	3.75×10^{-10}
Pr(4)	1.927	160	4.26×10^{-10}
Sm(2)	1.927	140	4.87×10^{-10}
Sm(4)	1.923	160	4.27×10^{-10}
Yb(2)	1.892	115	6.03×10^{-10}
Yb(4)	1.924	145	4.71×10^{-10}
77K 时			
化合物	g	ΔH_{pp}(G)	T_2(sec.)
La(2)	1.928	37.5	1.82×10^{-10}
La(4)	1.929	40	1.70×10^{-10}
Yb(2)	1.947	35	1.93×10^{-10}
Yb(4)	1.929	39	1.75×10^{-10}

对［$PW_{12}O_{40}$］$^{n-}$的2个电子、4电子杂多蓝固体盐的ESR谱测定表明[67]，在室温下观察不到W（V）的ESR信号，电子的热活化跳跃使自旋-晶格弛豫现象突出，导致线宽增大到不能观察到。但是，在77K温度下，这些杂多蓝的W（V）ESR谱信号出现，获得了相应的g值。表3-19列出了这些杂多蓝固体盐的g值。图3-39是其ESR谱图。从表3-22中的数据可看到，抗衡阳离子的不同对杂多蓝的结构影响很小，表现在它们的g值相差不大。在77K温度下，2电子杂多蓝呈现各向同性谱线型，而4电子杂多蓝出现了明显的各向异性谱形，反映了4电子杂多蓝中WO_6八面体单元的轴向对称性（C_{4V}）。

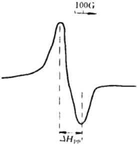


图3-38 Mo（V）ESR谱信号



图3-39 ［$PW_{12}O_{40}$］$^{n-}$杂多蓝的ESR谱

(a) $Ca_{3/2}H_2$［$PW_{12}O_{40}$］·$12H_2O$；(b) $Ca_{3/2}H_4$［$PW_{12}O_{40}$］·$12H_2O$

3.3.5 杂多蓝的NMR和XPS谱

对杂多蓝的NMR测定能够和ESR谱相互补充，从而获得有关杂多蓝的结构、电子定域位置和电子迁移速度等重要信息。我们对［$PMo_{12}O_{40}$］$^{3-}$（简记为P（0））的2电子和4电子杂多蓝P（2）、P（4）进行了^{31}P NMR谱测定，为了比较，也测定了P（0）的^{31}P NMR谱，得到的化学位移值δ分别为$\delta_{P(0)}=-3.99$；$\delta_{P(2)}=-6.99$；$\delta_{P(4)}=-13.26$（10^6）。以上测定

表 3-22 杂多蓝固体的 ESR 谱数据

杂多蓝	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g
$Ca_{3/2}H_2$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$			1.814
$Ca_{3/2}H_4$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$	1.790	1.850	1.820
$Ba_{3/2}H_2$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$	-		1.821
$Ba_{3/2}H_4$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$	1.790	1.847	1.818
$Sr_{3/2}H_2$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$			1.817
$Sr_{3/2}H_4$ [$PW_{12}O_{40}$] ·$12H_2O$	1.779	1.848	1.823

是在同一溶剂中（0.5mol·L^{-1} HCl-50%二噁烷），以 85% H_3PO_4 为外标。这些数据表明，随还原程度增大，P 原子周围电子密度明显增大。对这种 Keggin 结构的杂多蓝，其抗磁性贡献来自两方面：一是电子离域产生的环流效应[93]，抵消了部分外磁场强度，使化学位移向高场移动。另一方面，由于引入还原电子，为降低体系势能，引起各原子上电荷密度重新分布，造成 P 原子上电子密度增加，起到抵消部分外磁场强度的作用。

Kozik 等人研究了单电子杂多蓝 α-[$PW_{12}O_{40}$]$^{4-}$，α-[$P_2W_{18}O_{62}$]$^{7-}$，α-[$P_2Mo_3W_{15}O_{62}$]$^{7-}$，α_1-[$P_2MoW_{17}O_{62}$]$^{7-}$ 和 α_2-[$P_2MoW_{17}O_{62}$]$^{7-}$ 的^{31}P NMR 谱[106]，并且研究了未还原杂多阴离子和单电子杂多蓝之间的电子迁移反应，以及杂多蓝分子内的电子迁移速度。表 3-23 列出了这些^{31}P NMR 谱测定数据。通过测定未还原杂多阴离子和单电子杂多蓝的等摩尔混合物^{31}P NMR 谱，

表 3-23 ^{31}P NMR 谱测定数据①

样品	样品浓度/mol·L^{-1}	化学位移 δ	线宽度 $\nu_{1/2}$/Hz
α-[$PW_{12}O_{40}$]$^{3-}$	0.002	-14.6	0.5
α-[$PW_{12}O_{40}$]$^{4-}$	0.002	-10.4	1.0
等摩尔混合物	0.002	-12.6	25.8
α-[$P_2W_{18}O_{62}$]$^{6-}$	0.02	-12.7	0.6
α-[$P_2W_{18}O_{62}$]$^{7-}$	0.02	-0.44	15
等摩尔混合物	0.02	-12.7; -0.44	41;54
α-[$P_2Mo_3W_{15}O_{62}$]$^{6-}$	0.01	-10.4; -12.9	1;1
α-[$P_2Mo_3W_{15}O_{62}$]$^{7-}$	0.01	+4.5; -13.5	177;7.0
等摩尔混合物	0.01	-10.4; +4.5; -12.9; -13.5	3.9;180; 3.6;7.0

① 以 85% H_3PO_4 为外标，引自文献[106]。

能够考察分子之间的电子交换反应，并由峰宽度计算出电子交换的迁移速度常数。对于 α-PW_{12}的等摩尔混合物^{31}P NMR 谱，出现了一个位于 α-[$PW_{12}O_{40}$]$^{3-}$共振峰和 α-[$PW_{12}O_{40}$]$^{4-}$共振峰中间的宽峰，这表明分子之间的电子交换速度比 NMR 时间标度更快。但是在 α-P_2W_{18}的等摩尔混合物^{31}P NMR 谱中，没有出现新的共振峰，表明在这种 Dawson 结构的分子之间，电子交换速度慢于 NMR 时间标度。由计算得到电子交换的速度常数分别为：k_{ET}(α-PW_{12}) ≈ 1×10^7 $M^{-1}\cdot s^{-1}$；k_{ET}(α-P_2W_{18}) = 1.4×10^4 $M^{-1}\cdot s^{-1}$。对于单电子杂多蓝 α-[$P_2Mo_3W_{15}O_{62}$]$^{7-}$，其结构研究表明具有图 3-40 所示的结构，还原电子进入 Mo 原子，并且还原电子离域于帽端位置的 Mo_3O_{13}簇中。它的电子交换速度常数约为 2×10^3 $M^{-1}\cdot s^{-1}$，比按照扩散控制过程所估计的数值要小 10 倍，这是由于还原电子处于帽端位置(Mo_3O_{13})，从几何因素考虑有碍于电子交换反应的发生。另外，在杂多蓝 α-[$P_2Mo_3W_{15}O_{62}$]$^{7-}$分子内部还存在电子迁移，即热活化电子跳跃过

程。还原电子在三个"边共用"MoO_6 之间发生迁移,其迁移速度比在 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{7-}$ 中小 25 倍,表明分子内电子迁移更容易发生在"角共用"的 MoO_6 之间。Kozik 等人还测定了 2 电子杂多蓝 α-$[SiW_{12}O_{40}]^{6-}$、α-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{8-}$、$\alpha$-$[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$ 的 ^{183}W NMR 谱[107]。结果表明,2 个还原电子在 α-$[SiW_{12}O_{40}]^{6-}$ 中是离域于所有 12 个 W 原子上,在 α-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{8-}$ 中是离域在"帽端位置"的三个 Mo 原子上。然而,对于 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$,引入的 2 个电子离域在"赤道位置"的 12 个 W 原子上。图 3-41 示出了 α-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{8-}$ 和 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$ 的 ^{183}W NMR 谱图。$Na_{16}[P_2W_{15}O_{49}\text{-}Zn_4O_{14}(H_2O)_2 \rightarrow O_{49}W_{15}P_2]$ 的 4 电子杂多蓝溶液的 ^{31}P NMR 谱也已被测定[83],在这个杂多蓝的结构中,每个杂多钨磷酸根配体含有 2 个自旋偶合的电子,从而构成抗磁性的 4 电子杂多蓝。

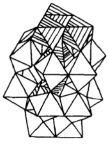


图 3-40 α-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{6-}$ 的 Dawson 结构图
图中上部帽位置的阴影部分表示 Mo_3O_{13} 簇

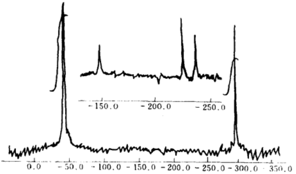


图 3-41 ^{183}W NMR 谱图
上部为 α-$[P_2Mo_3W_{15}O_{62}]^{8-}$ 的谱图,
下部为 α-$[P_2W_{18}O_{62}]^{8-}$ 的谱图,
测试温度:26℃,引自文献[100]

对杂多蓝进行 XPS 谱测定能够得到还原后金属原子的价态和被还原的金属原子数量等信息。2 电子杂多蓝 $H_5PMo_{12}O_{40}$ 和 $H_6SiMo_{12}O_{40}$ 的 XPS 谱测定结果表明,杂多蓝中 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 原子的比率是 2:10[108]。为了考察杂多蓝形成前后价态变化和内层电子结合能情况,我们对杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和 4 电子杂多蓝 P(4)的多晶粉末进行了 XPS 测定。结果见图 3-42。从图中看出,还原前后 $Mo_{3d5/2}$ 峰和 $Mo_{3d3/2}$ 峰的增宽和变形是各自出现分裂峰的迭加结果。其分解谱的峰面积近似对应于分子中 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 原子数之比 8:4,表明 4 电子杂多蓝中有 4 个 Mo^{5+} 离子。实验测定 P_{2p} 和 O_{1s} 内层电子结合能变化很小,反映了 P(0)和 P(4)在结构上差别不大。

3.3.6 杂多蓝的 IR 光谱

Rocchiccioli-Deltcheff 等人详细研究了 Keggin 结构杂多阴离子的红外光谱[109],发现在 Keggin 结构中,涉及三种金属-氧键的特征振动峰出现在下列区域:M—O_d(1000 ~ 960 cm^{-1}),M—O_b—M(890 ~ 850 cm^{-1})和 M—O_c—M(800 ~ 760 cm^{-1})。其中 M—O_d 键是一种独立的反对称伸缩振动模式,它一般不受阴离子对称性变化的影响。M—O_b—M 键具有弯曲振动的成分,往往容易和 X—O_a 振动混合。为了考察还原前后杂多阴离子的结构变化,我们对 $SiMo_{12}$、PMo_{12}、$AsMo_{12}$ 和 $GeMo_{12}$ 的 2 电子、4 电子杂多蓝固体粉末进行了 IR 光谱测定。表 3-24 列出了 P(0)、P(2)和 P(4)的 IR 光谱特征振动频率。P(0)还原为杂多蓝后,ν_{as}(M—O_b—M)振动峰位置基本

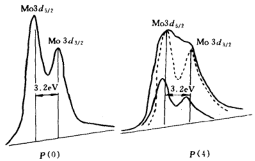


图 3-42 $Mo_{3d5/2}$和 $Mo_{3d3/2}$峰的放大图

不变,但是谱带强度随还原程度的增加而增加。ν_{as}(M—O_b—M)振动峰明显位移,反映了杂多蓝 P(2)和 P(4)的对称性略有变化,键强度也有改变,这可能是 MoO_6 单元发生畸变的结果。尤其明显的是,P—O_a 振动峰强度逐渐增大,可见杂多蓝的结构较不还原的杂多酸有显著的差别,反映了尽管杂多蓝保持 Keggin 结构,但结构上发生微小畸变。由于杂多酸还原为杂多蓝后,负电荷的增加必然引起各种氧原子上的电荷密度重新分布,使键强度发生变化,在 IR 光谱中出现了振动峰的位移和谱带强度的显著改变。Mizuno 等人研究了用 H_2 还原$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$时的 IR 光谱[110],得到和我们的研究类似的结果。Buckley 和 Clark 还测定了 β-$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$被部分还原时的 Raman 光谱[111],发现还原后仍然保持 Keggin 结构。

表 3-24 P(2),P(4)杂多蓝的红外光谱数据/cm^{-1}[109]

样 品	ν_{as}(M—O_d)	ν_{as}(X—O_a)	ν_{as}(M—O_b—M)	ν_{as}(M—O_c—M)
P(0)*	961	1063	868	783
P(0)	962.4	1064.6	867.9	784.0
P(2)	963.4	1064.6	866.0	792.7
P(4)	958.0	1079.0	867.9	810.0

* 文献[57]值。

3.3.7 杂多蓝的晶体结构测定

用 X 射线衍射法测定杂多蓝的晶体结构,能够提供分子结构在还原后是否发生改变、还原电子是否离域、键长、键角和配位情况等重要信息,对进一步阐明结构和性质的关系具有重大意义。但是,由于杂多蓝单晶较难培养,并且条件苛刻,到目前为止杂多蓝的晶体结构测定报道很少。1980 年,Jeannin 等人报道了第一个杂多蓝晶体结构的测定[63],即 6 电子杂多蓝 $Rb_4H_8[H_2W_{12}O_{40}]\cdot 18H_2O$ 的结构。测定结果和先前的 ESCA 研究结果相一致,表明这个杂多蓝分子中含有 $W_3^{IV}O_{13}$簇,它的分子式应为 $Rb_4H_8[H_2W_3^{IV}W_9^{VI}O_{40}]\cdot 18H_2O$。虽然它是 6 电子还原产物,但仍然保持未还原时的 Keggin 结构骨架,只是在键长和键角上有所改变。测定结果表明,分子中存在两种结构类型的 WO_6 单元,第Ⅰ类型是 9 个 $W^{VI}O_6$ 单元,构成三个 $W_3^{VI}O_{13}$簇。第Ⅱ类型是 3 个 $W^{VI}O_6$ 单元,构成一个 $W_3^{VI}O_{13}$。在第Ⅰ类型的 WO_6 单元里,W^{VI}离子所处的配位情况是和在其他杂多阴离子里的情况相同。而在第Ⅱ类型的 $W^{IV}O_6$ 单元中,W^{IV}离子向 O_a 氧原子位移,使 W—O_a 键长减小了 0.045nm,这被认为是由于 O_d 氧原子的质子化从而削弱了 W—O_d π 键。图 3-43 是这两种结构类型的键长数据,以便于比较。

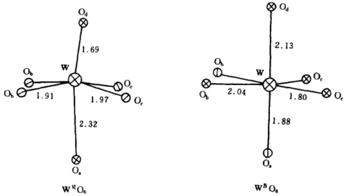


图 3-43 $W^{VI}O_6$ 和 $W^{IV}O_6$ 单元的键长数据
(单位:0.1nm)

我们测定了 4 电子杂多蓝 $H_8SiMo_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$ 的晶体结构。从测定结果来看，唯一地找到 4 个离子半径最大的 Mo 原子，被认为是 Mo^{5+} 离子，这是因为 Mo^{5+} 离子半径应该明显大于 Mo^{6+} 离子半径。杂多蓝$[SiMo_{12}O_{40}]^{8-}$仍然保持 α-Keggin 结构，但是 $Mo^{5+}O_6$ 单元的结构发生了畸变。其中 Mo—Od 键长是 0.1691nm，被认为是形成了 d-$p\pi$ 配键的结果。O_d—M_o—O_a 键角是 170°而不是 180°，破坏了 MoO_6 八面体的 C_{4V} 对称性。对于 $Mo^{V}O_6$ 单元结构，$<O_{b1}$—Mo—O_a = 73.6°; $<O_{b2}$—Mo—O_a = 75.3°; $<O_{c1}$—Mo—O_a = 84.2°; $<O_{c2}$—Mo—O_a = 82.7°，从这四个键角并结合图 3-44 可看出，Mo^{V} 原子离开了由 O_c、O_b 氧原子构成的平面而移向 O_d 氧原子。这种位移在一定程度上使 Keggin 结构杂多阴离子的半径增加。在 Si(4)杂多蓝中，MoO_6 八面体的 $<O_b$—Mo—O_c(86.9°)与未还原杂多酸相比较(85.8°)有些增大，并且键长发生了改变。这表明，当杂多酸还原为杂多蓝后，阴离子负电荷的增加将会导致每个原子上的电子密度分布的协同变化，以降低体系的势能，保持阴离子结构的稳定，从而使键长和键角有些改变。尤其值得注意的是，在与 3 个 Mo^{5+} 相邻（通过桥氧原子）的 $Mo^{VI}O_6$ 中，键长 Mo—O_d 明显减小 (0.1655nm)，反映了 d-$p\pi$ 配键的增强。由于 Mo^{VI} 原子中 d 轨道全空（d^0 构型），在形成 d-$p\pi$ 配键时作为电子接受体，而桥氧原子的 p 轨道作为电子给予体。根据 ESR 谱和电子光谱的研究，杂多蓝中还原电子能够发生离域，这种离域是由形成 Mo—O（桥氧）d-$p\pi$ 配键所引起，使邻近 Mo^{V} 的 Mo^{VI}原子上有一定的还原电子密度。可以设想，这种有一定还原电子密度的 Mo^{VI}原子在和 O_d 氧原子形成 d-$p\pi$ 配键时，会有一部分 Mo→O_d 反馈 π 键成分，因此使 Mo—O_d的 d-$p\pi$ 配键进一步加强，出现了 Mo—O_d 键长显著减小的结果。

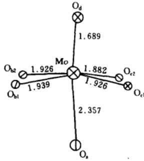


图 3-44 杂多蓝 Si(4)中 $Mo^{V}O_6$ 单元键长
(单位:0.1nm)

我们对 2 电子杂多蓝 $K_2H_4[SiMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}]\cdot 12H_2O$[简记为 Si(2)]和 4 电子杂多蓝 $K_3H_4[SiMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}]\cdot 12H_2O$[简记为 Si(4)]进行了单晶结构测定[89]，图 3-45 为 Si(2)阴离子结构图。在此阴离子中，Mo1，Mo3 和 Mo5；Mo2，Mo7 和 Mo12；Mo4，Mo9 和 Mo10；Mo6，Mo8 和 Mo11；分别共用 O14，O4，O2 和 O15，组成 4 个三金属簇，其中 O14，O4，O2 和 O15 为中心 Si－O 四面体

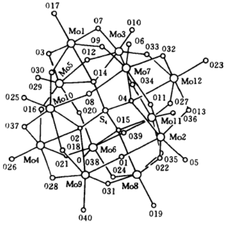


图 3-45 Si (2) 阴离子结构图

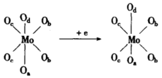
氧原子(O_a)。每个Mo_3O_{13}簇由3个MoO_6八面体边边之间共用桥氧(O_c)组成。Mo_3O_{13}簇之间通过共用角顶氧(O_b)相联。每个八面体MoO_6中只有1个端氧(O_d)。Si(2)阴离子结构中含有4种氧:$12O_b$;$12O_c$;$12O_d$;$4O_a$,与IR光谱中4种特征振动峰相对应(Si—O_a, Mo—O_b—Mo, Mo—O_c—Mo, Mo—O_d)。从晶体结构测定数据看出,Mo—O_d键(0.165~0.170nm)最短,与双键相当,一般写成双键Mo=O_d形式,Mo—O_b,O_c—Mo键长约在0.19~0.20nm。Mo—O_b—Mo键角为150°左右,Mo—O_c—Mo键角为120°左右,与理论推测Mo—O_b—Mo近于直线,Mo—O_c—Mo为弯曲键是一致的。依据Mo—O键伸长和Mo—O—Mo键角减小可确定发生质子化的氧为O8,O12,O22和O37,它们是MoO_6八面体之间边共用或角共用桥氧。由于$Mo^{6+}\rightarrow Mo^{5+}$得电子键长变长,所以根据阴离子中$MoO_6$八面体平均键长最大可判断还原的Mo(Ⅴ)是Mo3和Mo10,分属于两个不同的边共用三金属簇内。$Mo^{V}O_6$八面体与$Mo^{VI}O_6$八面体键长、键角对比见表3-25。从键长看,Mo—O_d和Mo—O_a键发生明显变化,但从整个阴离子骨架看,还原前后结构基本保持不变。

表 3-25 Si(2)中$Mo^{V}O_6$与$Mo^{VI}O_6$键长、键角对照

	$Mo^{V}O_6$	$Mo^{VI}O_6$		$Mo^{V}O_6$	$Mo^{VI}O_6$
Mo—O_a	2.344(8)	2.385(7)	O_b—Mo—O_b	86.9(5)	85.4(5)
Mo—O_b	1.899(12)	1.926(10)	O_b—Mo—O_c	91.2(5)	89.7(5)
Mo—O_b	1.960(12)	1.955(14)	O_b—Mo—O_c	85.3(5)	87.7(5)
Mo—O_c	1.910(13)	1.936(10)	O_b—Mo—O_c	159.0(4)	158.2(4)
Mo—O_c	1.982(13)	1.924(13)	O_b—Mo—O_c	158.9(3)	158.2(4)
Mo—O_d	1.682(9)	1.674(10)	O_b—Mo—O_a	83.5(4)	84.6(3)
O_d—Mo—O_b	102.3(5)	102.1(6)	O_b—Mo—O_a	86.0(3)	84.6(3)
O_d—Mo—O_b	100.1(5)	101.4(5)	O_c—Mo—O_c	88.5(5)	89.0(5)
O_d—Mo—O_c	100.8(5)	108.3(5)	O_c—Mo—O_a	75.5(3)	74.2(4)
O_d—Mo—O_c	98.5(5)	99.7(6)	O_c—Mo—O_a	73.5(4)	73.7(4)
O_d—Mo—O_a	171.0(5)	171.2(5)			

图3-46为Si(4)阴离子结构图。12个Mo所处环境与配合物Si(2)类似,即说明结构相似。同样,此杂多蓝阴离子结构中也存在4个三金属簇,每个三金属簇共用角顶氧为SiO_4的中心四面体氧(O23,O6,O5和O32)。所以存在4个O_a,12个O_b(不同三金属簇之间桥氧),12个O_c(相同三金属簇内桥氧)和12个O_d(端基氧)。由键长、键角数据,可确定发生质子化的5个氧为O4,O11,O33,O36和O40,还原的Mo(Ⅴ)为Mo3,Mo7,Mo9和Mo10,分属于三个不同的边共用三金属簇内。$Mo^{V}O_6$八面体与$Mo^{VI}O_6$八面体键长、键角对照见表3-26。可以看出,Mo—O_a和Mo—O_d键长发生改变,从还原前后键长差值可知,其中Mo—O_d键更加伸长,即发生八面体畸变,且较Si(2)畸变程度增大,但整个阴离子仍保持Keggin结构不变。由以上结果可得出以

下结论：①还原的 Mo(Ⅴ)位于不同的边共用三金属簇内；②还原过程中存在八面体畸变，随还原程度增大，MoO_6 八面体畸变程度增大，非键 Mo……Mo 距离随之增大。未还原杂多酸 Si(0)中，Mo……Mo 距离为 0.336nm(边共用)和 0.370nm(角共用)[112]。在 Si(2)杂多蓝中，分别为 0.3375nm 和 0.3705nm。在 Si(4)杂多蓝中，分别为 0.3375nm 和 0.3722nm。八面体畸变方式为：



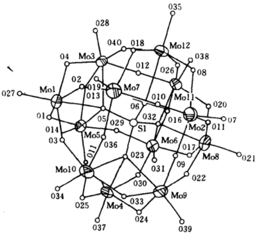


图 3-46　Si(4)阴离子结构图

即 Mo—O_a 键伸长，Mo—O_a 键缩短。

表 3-26　Si(4)中 $Mo^{Ⅴ}O_6$ 与 $Mo^{Ⅵ}O_6$ 键长、键角对照

	$Mo^{Ⅴ}O_6$	$Mo^{Ⅵ}O_6$		$Mo^{Ⅴ}O_6$	$Mo^{Ⅵ}O_6$
Mo—O_a	2.348(5)	2.375(5)	O_b—Mo—O_b	86.4(3)	85.9(3)
Mo—O_b	1.952(8)	1.962(9)	O_b—Mo—O_c	90.1(3)	91.1(3)
Mo—O_b	1.909(8)	1.895(6)	O_b—Mo—O_c	87.0(3)	85.9(3)
Mo—O_c	1.959(8)	1.952(5)	O_b—Mo—O_c	158.6(2)	158.0(3)
Mo—O_c	1.929(8)	1.918(8)	O_b—Mo—O_c	159.0(2)	158.8(3)
Mo—O_d	1.687(5)	1.668(6)	O_b—Mo—O_a	85.7(2)	84.7(2)
O_d—Mo—O_b	102.6(3)	101.6(3)	O_b—Mo—O_a	83.4(2)	84.5(2)
O_d—Mo—O_b	101.3(3)	101.0(4)	O_c—Mo—O_c	88.7(3)	89.2(3)
O_d—Mo—O_c	100.1(3)	100.1(4)	O_c—Mo—O_a	75.2(2)	74.4(3)
O_d—Mo—O_c	98.3(3)	100.0(3)	O_c—Mo—O_a	73.7(2)	74.3(2)
O_d—Mo—O_a	170.6(3)	171.9(3)			

Keggin 结构钨系杂多蓝 NaH_4［$PW_{12}O_{40}$］·$4H_2O$［2 电子还原，简写为 P（2）］和 NaH_6［$PW_{12}O_{40}$］·$4H_2O$［4 电子还原，简写为 P（4）］的晶体结构已经被测定[70]。从键长、键角数据看出，还原后键长、键角都发生了变化，在 $W^{Ⅵ}O_6$ 中键角趋于平均，如 O_b—W—O_c 为 154.8°(20)，157.1（21），而在 $W^{Ⅴ}O_6$ 中为 160.7（24），147.8（29），差值很大，说明 WO_6 八面体发生了不同程度的畸变，但仍然保持未还原时的 Keggin 结构骨架。由结构数据可推测，不论在 P（2）还是在 P（4）杂多蓝中，被还原的 W（Ⅴ）都位于不同的三金属簇内，即 P（2）中的 2 个 W（Ⅴ）分别处于两个不同的 W_3O_{13} 簇中。另外，随还原程度增大，WO_6 八面体畸变增大。例如，在 P（2）中 O_b—W—O_c 键角改变不明显，而在 P（4）中相差很大。由此可见，Keggin 结构钨系杂多蓝与钼系杂多蓝的结构变化相似[89]，即还原前后结构基本保持不变。但存在八面体畸变，畸变程度随还原程度增大而增大。

Müller 等人测定了 8 电子杂多蓝［$H_6As^{Ⅲ}_{10}Mo^{Ⅴ}_8$·$Mo^{Ⅵ}_{16}O_{90}$］$^{8-}$、4 电子杂多蓝 β-［$H_4As^{Ⅴ}$

$Mo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}]^{3-}$和2电子杂多蓝 α- $[H_2As^{V}Mo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}]^{3-}$的晶体结构，后两者分别显示出β-、α-Keggin结构[84]。测定结果表明，还原电子都离域于Mo原子上，并且确定了4电子杂多蓝β- $[H_4AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$中发生质子化的4个氧原子。比较还原前后Mo—Mo距离，仅有稍微的改变，认为只有很弱的金属-金属相互作用。4电子杂多蓝β- $[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$的晶体结构测定已有报道[113]，结果表明，杂多蓝仍然保持β-Keggin结构，只是键长和键角有些变化，还原电子以离域的方式存在于阴离子结构中。

3.4 多酸型层柱超分子化合物

近年来，为在分子及原子水平上设计与合成新型催化剂，调控催化性能，多酸化学家及催化化学家们将体积较大的同多与杂多阴离子（分别用IPA和HPA表示）嵌入化学通式为 $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2](A_{x/n}^{n-})\cdot yH_2O$ 的阴离子粘土层间，合成了多酸型层柱化合物[117a]。按照Lehn对超分子化学定义[117b]，该类化合物中的层板为主体，层间阴离子为客体，它们之间通过静电作用和氢键结合起来。因此，本节将该类层柱化合物称为多酸型超分子化合物。这类层柱化合物不仅兼有阴离子粘土和多阴离子的功能特性，而且对于解决杂多酸在工业催化过程中的固载化问题具有实际意义。因此，多酸化学家与催化化学家们，对这一具有重大理论意义和实际应用价值的研究课题充满浓厚兴趣。

3.4.1 历史的回顾

1984年，美国专利[118]报道了多酸型层柱超分子化合物 $A^{2+}B_y^{3+}(OH)_{2x-3y-nz}D_z^{n-}\cdot xH_2O$（A和B分别代表二、三价金属离子，D代表同多或杂多阴离子）的制备方法和比表面积。但是，由于未给出这类新型层柱化合物的XRD及IR测试结果，没有得到国际同行公认。1988年，Pinnavaia及其合作者[119]，将 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$、$V_{10}O_{28}^{6-}$ 及 $BW_{11}VO_{40}^{5-}$ 等同多及杂多阴离子嵌入到层状双氢氧化物（Layered double hydroxides，缩写成LDH's)层间，得到了多酸型层柱化合物 Zn_2Al-$V_{10}O_{28}$ 及 Zn_2Al-$H_2W_{12}O_{40}$ 与 Zn_2Al-$BW_{11}VO_{40}$. 根据XRD测定结果，它们的通道高度（gallery heights）分别为0.71 nm和0.96 nm。并发现 Zn_2Al-$V_{10}O_{28}$ 对异丙醇光氧化成丙酮的反应具有较高的催化活性与选择性。同年，Drezdzon[120]报道了以有机阴离子 $^-OOCC_6H_4COO^-$（用TA表示）为柱撑阴离子，首先通过共沉淀方法合成了有机阴离子柱撑水滑石 $Mg_4Al_2(OH)_{12}(TA)\cdot xH_2O$，然后，以此为前驱体在中等酸度条件下同 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 及 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 同多阴离子进行离子交换反应，得到在空气中热稳定性达500℃的同多阴离子柱撑水滑石 $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}(Mo_7O_{24})\cdot xH_2O$ 和 $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}(V_{10}O_{28})\cdot xH_2O$。1989年Jones等人[121]也将不同的有机及无机阴离子嵌入到LDH's层间，合成了不同通道高度的层柱化合物。90年代初以来，以开发新型微孔催化材料为背景的多阴离子的嵌入化学研究十分活跃。主要研究集体有美国Michigan State大学的Pinnavaia T. J.，英国剑桥大学的Jones W.，西班牙Córdoba大学的Ulibarri及中国吉林大学的蒋大振和东北师范大学的王恩波、胡长文为首的小组[122~126]。已逐步形成了多酸化学研究新领域——多阴离子的嵌入化学。

3.4.2 组成与结构

如前所述，阴离子粘土或类水滑石可用化学通式 $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2](A_{x/n}^{n-})\cdot yH_2O$ 表示，由于其中阴离子 A^{n-} 的可交换性，当它们被IPA和HPA交换后，可分别形成化学组成为 $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2](IPA_{x/n}^{n-})\cdot yH_2O$ 和 $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2](HPA_{x/n}^{n-})\cdot yH_2O$ 的层柱化合物。它们的结构包含两层含义：一是它们的层柱结构。指二、三价金属离子复合氢氧化物构

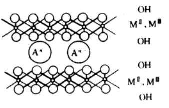


图 3-47 多酸型层柱化合物结构模型图
$A^{n-} = POA^{n-}$

成的层与柱撑阴离子的整体结构；二是与层板间相互作用的阴离子在通道中的取向定位排布状态。图 3-47 为多酸型层柱化合物的结构模型简图。层板具有水镁石（Mg $(OH)_2$）层状结构[127]。通常可看作类水镁石（$M^{Ⅱ}(OH)_2$）层中的二价金属离子（$M^{Ⅱ}$）部分地被 $Al^{Ⅲ}$ 等三价金属离子（$M^{Ⅲ}$）取代，形成 $M^{Ⅱ}$ 与 $M^{Ⅲ}$ 位于中心的复合氢氧化物八面体。这些八面体通过边-边共用 OH 连结成厚度为 0.47nm 的层板[128]。并且层板上带有部分正电荷，正电荷数由 $M^{Ⅲ}$ 的数目决定。带负电荷的多阴离子进入层间后，同层板以静电力以及通过层间 H_2O 或层板上的 OH 形成氢键结合起来，使层柱化合物 $M^{Ⅱ}$-$M^{Ⅲ}$-POA^{n-}（忽略了 OH；POA^{n-} 代表多阴离子）整体呈现电中性。但有时构成层板的金属离子也不完全是 $M^{Ⅱ}$ 与 $M^{Ⅲ}$，也有 $M^{Ⅰ}$ 与 $M^{Ⅲ}$（如 Li^+-Al^{3+}）组合构成带正电荷层板的报道[129,130]。层间距与层间 POA^{n-} 的结构通常由 XRD 与 IR 光谱确定。从层柱化合物的底面间距 d_{001} 值中扣除一个层板厚度可求得通道高度。由 XRD 测得的通道高度同球体多阴离子的直径基本吻合。表 3-27 中归纳了部分 $M^{Ⅱ}$-$M^{Ⅲ}$-POA^{n-} 的 d_{001} 值。

表 3-27 多酸型层柱材料的 d_{001} 值

$M^{Ⅱ} - M^{Ⅲ}$	HPA	d_{001}/nm
$Mg^{2+} - Al^{3+}$	$Mo_7O_{24}^{6-}$	1.22
$Mg^{2+}(Zn^{2+})$-$Al^{3+}(Cr^{3+})$	$V_{10}O_{28}^{6-}$	1.19
$Mg^{2+} - Al^{3+}$	$H_2W_{12}O_{40}^{8-}$	1.48
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	α-$SiW_{11}O_{39}^{6-}$	1.46
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	α-1,2,3 − $SiW_9V_3O_{40}^{7-}$	1.46
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$SiW_{11}O_{39}Z(H_2O)^{6-}$（$Z = Ni^{2+}$，$Co^{2+}$ 和 Cu^{2+} 等）	1.46 ± 0.01
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$GeW_{11}O_{39}^{8-}$	1.45
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$GeW_{11}O_{39}Z(H_2O)^{6-}$（$Z = Ni^{2+}$，$Co^{2+}$ 和 Cu^{2+} 等）	1.45 ± 0.01
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$XW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{n-}$（$X = P^{5+}$，$Ge^{4+}$，$B^{3+}$ 和 Co^{2+}）	1.46 ± 0.01
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$PW_{11}ZO_{40}^{n-}$（$Z = V^{5+}$ 及 Ti^{4+}）	1.48 ± 0.02
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$SiW_9O_{37}Z(H_2O)_3^{10-}$（$Z = Co^{2+}$，$Cu^{2+}$ 和 Cu^{2+}）	1.46 ~ 1.47
$Zn^{2+} - Al^{3+}$	$Ln(XW_{11}O_{39})_2^{n-}$（$Ln = La^{3+}$，Ce^{3+}，Ce^{4+}；$X = Si^{4+}$ 和 B^{3+} 等）	1.47 ± 0.02
$Co^{2+} - Al^{3+}$	$XW_{11}O_{39}Z(H_2O)^{n-}$（$X = Si^{4+}$，$Ge^{4+}$，$B^{3+}$ $Z = Co^{2+}$，Ni^{2+}，Cu^{2+}）	1.47 ± 0.02
$Ni^{2+} - Al^{3+}$	$XW_{11}O_{39}Z(H_2O)^{n-}$（$X = Si^{4+}$,$Ge^{4+}$,$B^{3+}$,$Z = Co^{2+}$,$Ni^{2+}$,$Cu^{2+}$）	1.46 ± 0.02
$Co^{2+} - Al^{3+}$	$AsW_{11}O_{39}Co^{5-}$	1.55
$Co^{2+}(Ni^{2+}) - Al^{3+}$	$SiW_{11}O_{39}^{8-}$	1.47 ± 0.01

从表 3-27 可见，构成层板的金属离子是半径相近的二、三价金属离子。层间阴离子包括 IPA 与取代型 Keggin 结构的 HPA。d_{001} 的大小反映了柱撑阴离子球体的直径。在 Keggin 结构 HPA 中，组成元素（中心原子、配位原子或取代原子）的种类不同时，由于它们的整个球体笼体积几乎不变，故得到十分相近的 d_{001} 值。如上所述，从它们的 d_{001} 值中扣除一个层板厚度（0.47nm），得到的通道高度（0.99 ± 0.22 nm）同 Keggin 结构 HPA 球体直径（1 ± 0.01nm）十分吻合。

层间 POA^{n-} 的空间取向定位排布状态及其与层板间的相互作用问题，是 POA^{n-} 嵌入化学研究中的一个理论问题。Pinnavaia 等根据 XRD 测定结果[119]，认为 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 以其 C_2 对称轴平行于 ZnAl 复合氢氧化物层板，在 ZnAl-LDHs 层间取向排布。对于具有 Keggin 结构的 HPA

(如 $XW_{12}O_{40}^{n-}$，$n \geqslant 4$)，Pinnavaia 等从理论上推测认为，它将以 C_2 对称轴垂直于 M^{II} 与 M^{III} 所形成的复合氢氧化物层板方向，在层间取向定位排布。但没有给出有关此推测的实验依据[131]。XRD 方法难以确定呈球型结构 Keggin 多阴离子在层间的空间取向。最近，我们将固体核磁共振方法应用于单取代型 Keggin 结构 HPA 在 ZnAl 复合氢氧化物层板间的取向研究[126,132]，^{27}Al MAS NMR 测试结果表明，单取代型 Keggin 结构杂多阴离子 $XW_{11}Z$ 嵌入阴离子粘土 Zn^{II}-Al^{III}-NO_3 层间前后，层板中 Al 的八面体配位环境没有发生变化，图 3-48 是 ZnAl-NO_3 和 ZnAl-$PW_{11}V$ 的^{27}Al MAS NMR。两样品的化学位移、峰强度及峰宽基本相同。然而，$PW_{11}V$ 嵌入 ZnAl-NO_3 层间前后，^{31}P MAS NMR 则发生明显变化。前者的化学位移为 -12.170×10^{-6}，表明 $PW_{11}V$ 中 P 只有一种化学环境，不含其他异构体。而后者^{31}P MAS NMR 主峰向低场方向移动 1.5×10^{-6}，同时分裂成两个面积比为 2:1 的新峰，它们的化学位移分别为 -11.867×10^{-6}和 -14.031×10^{-6} (图 3-49)。由此推断 $PW_{11}V$ 以其 C_2 对称轴垂直于层板方向，按图 3-50 (a)，(b) 所示的两种取向定位方式被固定于层间。

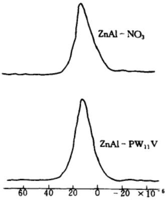


图 3-48 样品的^{27}Al MAS NMR

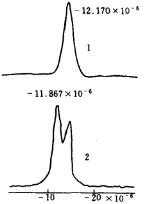


图 3-49 样品的^{31}P MAS NMR
1—$PW_{11}V$；2—ZnAl - $PW_{11}V$

上述两种分布的几率比 (a)：(b) =2:1，同图 3-49 中^{31}P MAS NMR 峰面积比一致。同 Pinnavaia 从理论上推测的结果吻合。有关三取代型 Keggin 结构 HPA 及双 (1:11) 含镧系 Keggin 结构 HPA 在层间的取向排布状态及其与层板间的作用本质有待研究。

多酸型层柱化合物的孔结构与 BET 比表面积也有文献报道[119,120,122,123]。最近，我们测定了 ZnAl-$SiW_{11}Z$ ($Z = Co^{2+}$，Cu^{2+}，Ni^{2+})[133]的低温 (77K) N_2 吸附/脱附等温线。如图 3-51 所示，在较低的 P/P_0 区域有一定吸收表明，具有微孔结构 (<2.0 nm) 存在，在 $P/P_0 = 0.42$ 处开始出现滞后环表明，具有某些中孔存在。图 3-52 为孔径分布曲线，在 $D = 2 \sim 4$ nm 范围内，出现最可几孔径分布，同 Zn_2Cr-$V_{10}O_{28}$具有相似的孔特性[119]。表 3-28 中给出了 BET 比表面积 (SSA)，孔体积和平均孔径数据。

从图 3-51 与图 3-52 及表 3-28 数据可知，层柱化合物 Zn_2Al-SiW_{11}与 Zn_2Al-$SiW_{11}Z$ 的平均孔径在中孔范围内。在高 P/P_0 时不出现极限吸附表明存在不规则的孔 (非圆柱形)。这种不规则孔或许是由于粒子间的聚集状态或聚集方式的不同所致[134]。由于这类层柱化合物的孔结构特征，具有类似于分子筛的择形催化特性。有关这方面的基础研究工作有待深入。

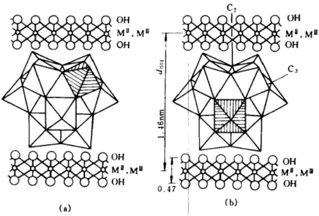


图 3-50 $PW_{11}VO_{40}^{4-}$ 在 ZnAl 复合氢氧化物层板间的空间取向结构模型

(a) VO_6 靠近层板； (b) VO_6 在层间

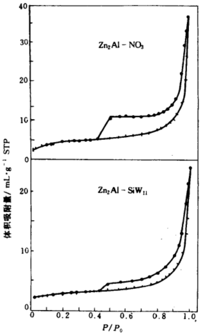


图 3-51 样品在 200℃抽空 2h 后的 N_2 吸附/脱附等温线

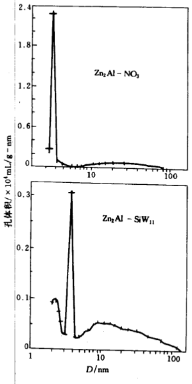


图 3-52 孔径分布曲线

(BJH 脱附 dV/dD 曲线)

表 3-28 层柱化合物的 BET SSA 及孔分布数据

层柱化合物	BET SSA/$m^2 \cdot g^{-1}$	孔体积①/$\times 10^3 mL \cdot g^{-1}$	孔径②/nm
$Zn_2Al\text{-}SiW_{11}$	9.71	20.00	8.24
$Zn_2Al\text{-}SiW_{11}Co$	7.87	22.04	11.21
$Zn_2Al\text{-}SiW_{11}Cu$	3.56	6.24	7.02
$Zn_2Al\text{-}SiW_{11}Ni$	9.26	12.95	5.59
$Zn_2Al\text{-}NO_3$	15.46	31.13	8.05

① 在 $P/P_0 = 0.97$ 时的单点总孔体积。

② 平均孔径（4×孔体积/BET SSA）。

3.4.3 嵌入反应方法

由于构成多酸型层柱化合物的层板通常具有碱性，而 POA 通常在酸性条件下稳定。所以，在制备过程中，常常发生 LDH's 或POA 的部分水解，导致无定形产物或含有杂质，不易得到高结晶度的纯净物。此外，由于 POA 通常体积较大，难以将 LDH's 层间体积较小的 NO_3^- 或 CO_3^{2-} 等简单无机阴离子置换出来。诸多因素给这类层柱化合物的合成带来不便。因此，迄今，已报道了五种不同的合成方法[135]。归纳起来主要包括：离子交换法；焙烧复原法和共沉淀法。

1. 离子交换法

该方法首先采用共沉淀和水热法合成层间为体积较小阴离子占据的 LDH's,然后，以此为前驱体，使其悬浮于水中，在一定条件下与 POA 进行离子交换反应，经分离、水洗后得多酸型层柱化合物[136~140]。离子交换反应用反应式（1）表示，A^{n-} 与 POA^{n-} 分别代表带 n 个负电荷的简单无机阴离子和多阴离子。其中，$A^n = NO_3^-$，CO_3^{2-}，

$$M^{II}-M^{III}-A^{n-}+POA^{n-}\xrightarrow[\text{数小时}]{\text{加热}}M^{II}-M^{III}-POA^{n-}+A^{n-} \quad (1)$$

SO_4^{2-} 等；$POA^{n-} = SiW_{11}O_{39}^{8-}$，$GeW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$ 等；$M^{II} = Zn^{2+}$；$M^{III} = Al^{3+}$ 等。这种方法被称为通常的离子交换法，所得产物纯度高、结晶度好，已被产物的 XRD 所证实[137,138]。但这种方法存在耗时多的缺点。因此，为加速上述离子交换反应速度，有以下几种途径已见报道。

贺鹤鸣等人将微波场作用于反应(1),使反应速度明显加快[125,141],但产品中存在副产物。

Drezdzon 首先合成有机阴离子柱撑前驱体 M^{II}-M^{III}-TA,然后按反应式(2)在pH = 4.4 ~ 4.7 的弱酸性水溶液中进行离子交换反应。VO_3^- 或 MoO_4^{2-} 缩合生成 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 或 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的同时,层间柱撑阴离子 TA 从溶液中获得 H^+ 生成 HTA(对苯二甲酸)中性分子而脱离层间,生成的同多阴离子 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 或 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 进入层间,以平衡层板正电荷。图3-53是该法所得

$$M^{II}-M^{III}+\begin{matrix}VO_3^-\text{ 或}\\ MoO_4^{2-}\end{matrix}\xrightarrow{pH=4.4\sim4.7}M^{II}-M^{III}-V_{10}O_{28}(\text{或 }Mo_7O_{24}^{6-})+HTA \quad (2)$$

$MgAl\text{-}Mo_7O_{24}$与 $MgAl\text{-}V_{10}O_{28}$的 XRD 谱图。从图 3-53 可见,产品结晶度好、纯度高。它们的 d_{001} 值同预想值吻合[120]。我们用类似的方法,从前躯体 Zn_2Al-TA 和 $Zn_2Al\text{-}OOC(CH_2)_4COO$ 出发,分别合成了 $Zn_2Al\text{-}SiW_{11}Co$ 和 $Zn_2Al\text{-}Ln(XW_{11})_2$(其中 $Ln = Ce^{3+}$ 和 Ce^{4+}；$X = Si^{4+}$，B^{3+} 和 P^{5+} 等)[142,143]。由于该法选择了体积较大的有机阴离子为前驱体的柱撑离子,在交换反应过程中无需使层间距扩大。加之 TA 等有机阴离子在弱酸性条件下,容易生成中性分子而脱离层板

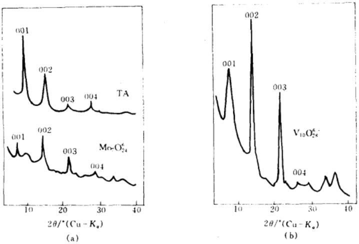


图 3-53 镁铝层柱化合物的 XRD 谱

(a) Mg_2Al-TA, Mg_2Al-Mo_7O_{24}; (b) Mg_2Al-$V_{10}O_{28}$

(它们的 d_{001} 值分别为 1.44nm, 1.22nm 和 1.18nm)

的作用。所以,该法具有反应速度快的特点,适合于制备那些在溶液中热稳定性差的多阴离子的柱撑化合物。

最近,超声波也被用于加速离子交换反应[144]。超声波明显加快离子交换反应速度,但产物中仍含有杂相,通过 XRD 分析得到了证明。图 3-54 是该法在不同反应时间内所得样品 Zn_2Al-$SiW_{11}Co$ 的 XRD 谱图。在 $2\theta = 7.5 \sim 11°$之间的宽峰为副产物所致。尽管通过改变离子交换反应温度等条件也未能彻底消除此峰。有关这种副产物峰,在其他合成方法中也比较常见[122,145],有待深入研究。

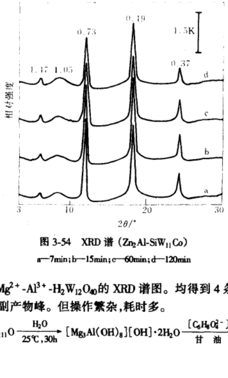


图 3-54 XRD 谱 (Zn_2Al-$SiW_{11}Co$)

a—7min; b—15min; c—60min; d—120min

2. 焙烧复原法

由 CO_3^{2-} 型水滑石出发,按反应式(3)途径,经 500℃焙烧 3h,水滑石分解成 Mg 与 Al 的复合氢氧化物固熔体,此固熔体在水中室温下搅拌 30h 后,复原成氢氧根为通道阴离子的 Mg^{2+}-Al^{3+}-OH,再按前述方法,使 Mg^{2+}-Al^{3+}-OH 与 $C_6H_8O_4^{2-}$(己二酸根)在甘油存在下进行离子交换反应,生成的有机阴离子柱撑的中间体再与 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 反应,得目的产物 Mg^{2+}-Al^{3+}-$H_2W_{12}O_{40}$。图 3-55 为中间体 Mg^{2+}-Al^{3+}-$H_2W_{12}O_{40}$和目的产物 Mg^{2+}-Al^{3+}-$H_2W_{12}O_{40}$的 XRD 谱图。均得到 4 条规则的 XRD 峰,表明它们具有良好的结晶度,也无副产物峰。但操作繁杂,耗时多。

$$[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3)\cdot 4H_2O \xrightarrow[3h]{500℃} Mg_{0.667}Al_{0.222}\square_{0.111}O \xrightarrow[25℃,30h]{H_2O} [Mg_3Al(OH)_8][OH]\cdot 2H_2O \xrightarrow[甘油]{[C_6H_8O_4^{2-}]}$$

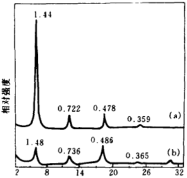


图 3-55 Mg_3-Al-A⁻ 的 XRD 谱

(a)Mg^{2+}-Al^{3+}-$C_6H_8O_4$ 的 XRD 谱；

(b)Mg^{2+}-Al^{3+}-$H_2W_{12}O_{40}$的 XRD 谱

$$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][C_6H_8O_4] \xrightarrow[H_2O/甘油]{H_2W_{12}O_{40}^{6-}} [Mg_{18}Al_6(OH)_{48}][H_2W_{12}O_{40}]\cdot yH_2O \tag{3}$$

Narite 等利用类似的方法，从$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2]\cdot(CO_3)_{0.17}\cdot 0.33H_2O$ 出发合成了 Zn_2Al-α-$SiW_{11}O_{39}$ 和 Zn_2Al-α-1,2,3-$SiV_3W_9O_{40}$。图 3-56 为它们的 XRD 谱图。在 2θ 为 7.5° ~ 11°之间出现的宽峰被认为是 Zn^{2+}/Al^{3+}杂多酸盐副产物所致。

3. 共沉淀法

在前驱体的制备过程中通常采用共沉淀方法，而 Pinnavaia 采用共沉淀法直接合成 Zn_3Al-α-$SiW_{11}O_{39}$获得成功[122]。即用稀 HNO_3 将 α-$K_8SiW_{11}O_{39}\cdot 12H_2O$ 水溶液的 pH 调至 6.0，再向此溶液中加入 $Zn(NO_3)_2$ 与 $Al(NO_3)_3$ 的混合溶液，在 100℃下强烈搅拌，并维持溶液 pH 值为 6.0，1h 后分离产物(反应式(4))。

$$\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}^{8-} + Zn^{2+}/Al^{3+},\ NO_3^- \xrightarrow[1.0h,\ 100℃]{pH\sim6.0} Zn_3Al\text{-}\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39} \tag{4}$$

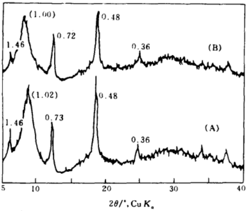


图 3-56 XRD 谱

(a) Zn_2Al-α-$SiW_{11}O_{39}$的 XRD 谱；(b) Zn_2Al-α-1,2,3 – $SiW_{11}V_3O_{40}$的 XRD 谱图

(图中所标数字是 d 值)

图 3-57 为该法所得样品的 XRD 谱图。在 $2\theta = 6.0°$处出现的衍射峰值 d_{001}为 1.46nm，表明 α-$SiW_{11}O_{39}^{8-}$ 作为柱撑阴离子进入层间。在 6.5° ~ 10°(2θ)间的宽峰被认为是 Zn^{2+}/Al^{3+} 与 α-$SiW_{11}O_{39}^{8-}$ 所形成的杂多酸盐副产物所致[122]。并研究了溶液 pH 值对该宽峰强度的影响。有关这一宽峰($2\theta = 6.5° \sim 10°$)，在许多这类层柱化合物中被观察到，[148~152]有待深入研究。

共沉淀直接合成法大大地简化了合成手续，提高了嵌入反应速率。但尚存在产物纯度低的问题。Ulibarri 等对以上各种合成方法进行了对比研究，得到一些有益信息[123]。

3.4.4 多酸型层柱化合物的应用

如前所述，多酸型层柱化合物具有中微孔结构，可作为一类新型微孔催化材料用于择型催

化反应。对某些反应物分子和产物分子具有较高活性与选择性，具有类似于分子筛的功能特性。同时，在层柱化合物分子中还保留了多阴离子自身的性质。因此，在非均相酸催化及氧化催化反应中已有研究报道。此外，在吸附剂及离子交换剂方面也有重要应用。下面分述它们在这些领域中的应用。

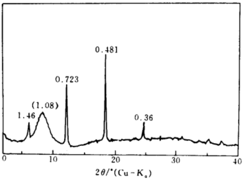


图 3-57 共沉淀法得 Zn_3Al-α-$SiW_{11}O_{39}$的 XRD 谱

1. 酸催化反应

我们将 Zn_2Al-$XW_{11}Z$ ($X = P^{5+}$, Ge^{4+}, B^{3+} 和 Co^{2+}; $Z = V^{5+}$, Ti^{4+}, Cr^{3+} 和 Co^{2+} 等)作为固体酸催化剂，用于乙酸与正丁醇的液-固相酯化反应。发现它们比前躯体 Zn_2Al-NO_3 及分子筛具有更高的催化活性[126,153]。图 3-58 是它们的酯化反应动力学曲线。

当层间阴离子中取代配位原子(Co)一定时，使层柱催化剂 ZnAl-XW_{11}Co 中 X 按 P^{5+}, Ge^{4+}, B^{3+} 和 Co^{2+} 变化，它们的酯化催化活性序列为：ZnAl-PW_{11}Co > ZnAl-GeW_{11}Co > ZnAl-BW_{11}Co > ZnAl-CoW_{11}Co。如图 3-59 所示，乙酸与正丁醇的酯化催化活性（初速度的对数）随 XW_{11}Co 负电荷数的升高，呈线性规律下降。这一结果同均相[155]及非均相[156]体系中 $H_xXW_{12}O_{40}$ ($X = P^{5+}$, Si^{4+}, Ge^{4+}, B^{3+}, Co^{2+}) 的酸催化反应活性规律一致。认为 ZnAl-W_{11}Co 的活性中心来源于 XW_{11}Co 与层板上的羟基及水分子间的相互作用。其作用力的强弱同 XW_{11}Co 的表面电荷密度相关，表面电荷密度大时，对质子的束缚力强，因而活性低；由于 PW_{11}Co 的表面电荷密度最低，故 ZnAl-PW_{11}Co 表现出最高的催化活性。

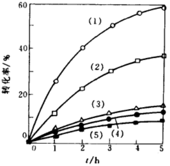


图 3-58 乙酸与正丁醇的酯化反应动力学曲线
(1)—ZnAl-PW_{11}Ti; (2)—HY; (3)—ZnAl-NO_3;
(4)—$K_5PW_{11}TiO_{40}$; (5)—无催化剂

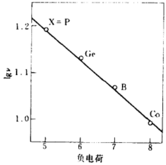


图 3-59 酯化反应活性(lgν)与 XW_{11}Co 的负电荷的关系

层柱催化剂的表面酸中心类型通过对 ZnAl-GeW_{11}Co 吸附吡啶的 IR 光谱研究得到证明，它们同时存在 B 酸和 L 酸的两种类型的酸中心(图 3-60)。其中 B 酸中心($1540cm^{-1}$)为主，这种 B 酸中心来源于层间多阴离子与层板羟基及水分子间的相互作用。根据^{31}P MAS NMR 对 PW_{11}V 在 Zn_2Al-PW_{11}V 层间的取向排布状态研究结果[132]，层间每个多阴离子至少可与层板形

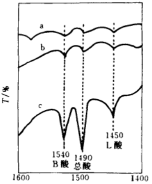


图 3-60 $GeW_{11}Co$(a),Zn_2Al-NO_3(b)及 $Zn_2Al-GeW_{11}Co$(c)的吡啶吸附 IR 光谱

成八个氢键,加之多阴离子的负电荷与层板间的相互作用,导致氢键或羟基上的质子活化,形成 B 酸中心;1450cm^{-1}处的峰代表 L 酸中心。L 酸中心起源于层板上的 Al^{3+} 或 $GeW_{11}Co$ 中的取代过渡金属离子 Co^{2+};1490cm^{-1}处的吸收峰反映了总酸量[153,156]。

三取代型 Keggin 结构 POA 柱撑化合物 $ZnAl-GaW_9Z_3$(Co^{2+},Cu^{2+}和 Fe^{3+})及单取代型 POA 柱撑化合物 $ZnAl-FeW_{11}Ni$、$ZnAl-GaW_{11}Co$[139,140,157~159],在液-固相体系中,对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的合成反应具有较高活性和选择性,表 3-29 归纳了它们的活性数据:

异丙醇在酸中心上脱水生成丙烯,在碱中心上脱氢生成丙酮,以此反应作为表征催化剂酸碱性的模型反应在酸碱催化中是较常见的。刘继广等[146]考察了异丙醇在 $Zn_2Al-PW_{11}Z$($Z=Co^{2+}$和 Ni^{2+})催化剂上的反应行为,表 3-30 是几种催化剂的活性数据。Zn_2Al-NO_3 呈明显的碱催化活性,酸中心较少。而 $Zn_2Al-PW_{11}Co$ 和 $Zn_2Al-PW_{11}Ni$ 表现出明显的酸催化活性。不仅改变了前躯体 Zn_2Al-NO_3 的催化性能,而且总活性得以提高。$PW_{11}Z$ 中取代配位金属离子 Z 对催化活性有明显影响。郭军等考察了 $ZnAl-SiW_{11}Z$($Z=Mn^{2+}$,Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}和 Zn^{2+})对上述反应的活性随时间的变化规律[152]。如图 3-61 所示,在考察的反应时间范围内,以上催化剂不易失活,而杂多酸盐失活较快。

表 3-29 邻苯二甲酸酐(PA)和 2-乙基己醇的活性与选择性①

催 化 剂	PA 转化率/%	DOP 选择性/%
$ZnAl-NO_3$	12.5	98.8
GaW_9Cu_3	14.7	99.7
GaW_9Fe_3	14.9	99.8
GaW_9Co_3	7.2	99.7
$ZnAl-GaW_9Cu_3$	58.4	99.9
$ZnAl-GaW_9Fe_3$	62.1	99.9
$ZnAl-GaW_9Co_3$	60.4	99.8
$ZnAl-GaW_{11}Co$	52.0	99.9

① 催化剂:0.3g,PA:0.05 mol,2-乙基己醇:0.11 mol,环己烷:3.5mol,反应温度:135℃,反应时间:5h。

表 3-30 异丙醇在不同催化剂上的活性①

催 化 剂	丙烯/mol %	丙酮/mol %
Zn_2Al-NO_3	3.5	19.8
$Zn_2Al-PW_{11}Ni$	36.1	1.1
$Zn_2Al-PW_{11}Co$	91.1	0

① 催化剂:0.1g,250℃预处理 2h,反应温度:220℃,连续反应器。

低碳烃在杂多酸柱水滑石上的烷基化反应表现出明显活性。表 3-31 是异丁烷和丁烯在各种柱水滑石上烷基化的反应活性数据。表明杂多酸柱水滑石是酸-碱双功能催化剂[33]。

2． 氧化催化反应

Pinnavaia 等报道了 $Zn_2Al\text{-}V_{10}O_{28}$、$Zn_2Al\text{-}BW_{11}V$ 及 $Zn_2Al\text{-}SiW_3V_3$ 和 $Zn_2Al\text{-}H_2W_{12}O_{40}$对异丙醇在液-固系中光氧化成丙酮的催化活性[119,160]。在 O_2 存在下，它们的转换频率为 4～10。具有同均相体系中 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 相当的催化活性。Twu 等将 $Li^+\text{-}Al^{3+}\text{-}V_2O_7$ 作为固体氧化型催化剂，用于邻二甲苯选择性地氧化成邻甲基苯甲醛的反应[129]。

最近，发现 $Zn_2Al\text{-}XW_{11}Z$、$Zn_2Al\text{-}SiW_9Z_3$ 及 $Zn_2Al\text{-}Ln(XW_{11})_2$ 等层柱催化剂对液-固系中苯甲醛的 H_2O_2 氧化反应具有活性[117,133,143,161]，表 3-32 归纳了部分层柱化合物对苯甲醛氧化的催化活性。

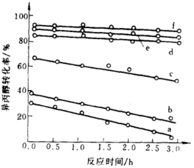


图 3-61 转化率与反应时间的关系

a—$KSiW_{11}Cu$；b—$KSiW_{11}Fe$；c—$KSiW_{11}Mn$；d—$ZnAl\text{-}SiW_{11}Cu$；e—$ZnAl\text{-}SiW_{11}Fe$；f—$ZnAl\text{-}SiW_{11}Mn$

从表 3-32 数据可见，新型层柱催化剂具有较高的催化活性。其中，某些层柱化合物甚至比相应的均相杂多酸钾盐活性还高。特别是在几个系列中，含 Co^{2+} 杂多阴离子柱撑化合物具有显著高的氧化活性。被认为这与 Co 的氧化态易变有关。推断层柱催化剂的活性中心是层间杂多阴离子 HPA 中的取代配位原子 Z。即，在 H_2O_2 存在下，层间 $SiW_{11}Co$ 中 Co^{II} 被氧化成 Co^{III}，Co^{III} 氧化苯甲醛成苯甲酸的同时，自身被还原成低价状态（Co^{II}），再经 H_2O_2 氧化成 Co^{III}，以致循环往复，从而催化反应。对三取代型 Keggin 结构 HPA 柱撑催化剂，也发现了类似规律，即，$ZnAl\text{-}SiW_9Co_3$ 的活性明显高于 $Zn_2Al\text{-}SiW_9Cu_3$。对双（1:11）含镧系 HPA 柱撑化合物则表现出较低的催化氧化活性[26]。

最近，通过改变层板中 M^{II} 与 M^{III}，合成了 $Co^{2+}\text{-}Al^{3+}\text{-}XW_{11}Z$ 与 $Ni^{2+}\text{-}Al^{3+}\text{-}XW_{11}Z$（其中 $X = Si^{4+}, Ge^{4+}, B^{3+}$；$Z = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$），发现这些催化剂对乙醛氧化成乙酸的反应具有活性。表 3-33 是它们的活性数据[163]。

表 3-31 异丁烷和丁烯烷基化反应活性①

催化剂	丁烯转化率/%	产物分布/%②				
		$<C_7$	$C_8^{③}$	C_{9-10}	C_{12}	C_{16}
$Zn_6Al_2(OH)CO_3 \cdot 4H_2O$	17.2	27.9	66.5	5.0	0.6	0
$Mg_6Al_{2.28}(OH)_{15.56}(CO_3)_{1.14} \cdot 6H_2O$	13.4	35.8	60.0	3.6	0.6	0
$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$	35.6	24.2	63.8	3.6	3.4	0
$[Zn_3Al]\text{-}SiW_{12}O_{40}$	17.5	29.6	65.7	3.6	1.1	0
$[Mg_6Al_{2.28}]\text{-}SiW_{12}O_{40}$	18.4	39.1	57.2	3.1	0.6	0
$[Ni_2Al]\text{-}PW_{12}O_{40}$（300℃）	65.8	1.6	46.6	6.2	37.9	7.7
$[Ni_2Al]\text{-}PW_{11}Co$（300℃）	77.7	2.0	60.0	14.2	21.7	2.0

① 反应前，催化剂在反应管中的预处理温度为 100℃，对名中含有（300℃）的催化剂预处理温度为 300℃。

② $<C_7$，C_{9-11}，C_{12}和 C_{16}表示产物中 C 数为 <7，$=9\sim11$，$=12$ 和 $=16$。

③ 对所有催化剂，产物 C_8 中烷烃（C_8^0）含量都约为 40%～50%。

反应条件：反应温度为 100℃，异丁烷/丁烯 = 11/1（mole），反应压力为 2MPa，进样速度为 15mL/h。

表 3-32 Zn_2Al-HPOA 对苯甲醛的 H_2O_2 氧化活性①

催化剂	苯甲酸产率/%	催化剂②	苯甲酸产率/%
Zn_2Al-$SiW_{11}Co$	73.2	$KSiW_{11}Co$	43.9
Zn_2Al-$SiW_{11}Cu$	32.9	$KSiW_{11}Cu$	34.9
Zn_2Al-$SiW_{11}Ni$	16.4	$KSiW_{11}Ni$	32.6
Zn_2Al-$BW_{11}Co$	62.0	$KBW_{11}Co$	39.0
Zn_2Al-$BW_{11}Cu$	35.2	$KBW_{11}Cu$	19.7
Zn_2Al-$BW_{11}Ni$	32.6	$KBW_{11}Ni$	41.8
Zn_2Al-$GeW_{11}Co$	79.3	$KGeW_{11}Co$	30.6
Zn_2Al-$GeW_{11}Cu$	40.0	$KGeW_{11}Cu$	19.3
Zn_2Al-$GeW_{11}Ni$	18.2	$KGeW_{11}Ni$	36.9
Zn_2Al-SiW_9Co_3	76.3	$KSiW_9Co_3$	67.2
Zn_2Al-SiW_9Cu_3	42.3	$KSiW_9Cu_3$	31.3
Zn_2Al-NO_3	13.0	无催化剂	10.5

① 苯甲醛/H_2O_2/催化剂 = 0.049/0.089/0.00017 (mol)；反应时间：1.0h；反应温度：70℃。

② 代表杂多酸钾盐（均相反应）。数据引自文献 [117]。

从表 3-33 可见，层板中 M^{II} 与层间多阴离子的组成与性质均对反应活性有影响。

表 3-33 Co^{2+}-Al^{3+}-$XW_{11}Z$ 与 Ni^{2+}-Al^{3+}-$XW_{11}Z$ 对乙醛的 H_2O_2 氧化活性①

$M^{II}-M^{III}$	HPA	氧化活性/乙酸 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
Co^{2+}-Al^{3+}	$SiW_{11}Co$	41.8
	$SiW_{11}Ni$	38.9
	$SiW_{11}Cu$	84.0
	$GeW_{11}Co$	29.5
	$GeW_{11}Ni$	23.3
	$GeW_{11}Cu$	69.1
	$BW_{11}Co$	18.7
	$BW_{11}Ni$	16.8
	$BW_{11}Cu$	46.0
	$AsW_{11}Co$	37.6
	SiW_{11}	47.4
Ni^{2+}-Al^{3+}	$SiW_{11}Co$	21.2
	$SiW_{11}Ni$	20.2
	$SiW_{11}Cu$	35.1
	$GeW_{11}Co$	20.8
	$GeW_{11}Ni$	13.7
	$GeW_{11}Cu$	37.4
	$BW_{11}Co$	18.6
	$BW_{11}Ni$	13.2
	$BW_{11}Cu$	32.4
	SiW_{11}	20.6

① 反应条件：催化剂量 0.07g；CH_3CHO，5.7ml（约 0.05mol）；反应温度，60℃；反应时间，3h。

3. 用于脱除 SO_3 气体的吸附剂

火力发电厂等高温燃烧炉中，产生的氧化硫（SO_2 和 SO_3，一般用 SO_x 表示）气体排空后，形成酸雨，污染环境。经分析，脱硫前的烟道气中含有 0.5%～0.2%的 SO_2 和 0.005%的 SO_3。美国政府已命令控制 SO_x 的排放，环保部门及各研究机构正在进行尝试，以寻求从烟道气中除去 SO_x 的方法。

据世界专利报道[163]，具有层柱结构的 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]\cdot A^{n-}_{x/n}\cdot YH_2O$ 对 SO_x 具有吸附特性，当层间阴离子为含氧化性元素的同多与杂多阴离子时，可将 SO_2 有效地捕获并氧化成 SO_3，SO_3 更有利于从烟道气中脱除。对这种吸附剂要求同时具有将 SO_2 氧化成 SO_3，并能化学吸附 SO_3 与释放 SO_x 的能力，以致反复使用。在使用的吸附剂中，同多阴离子 $V_{10}O_{28}^{6-}$，$Mo_7O_{24}^{6-}$ 及 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$，杂多阴离子 $SiW_{11}O_{39}^{8-}$、$XW_{11}O_{39}Z(H_2O)^{n-}$（$X = B$；$Z = V^{5+}$ 和 Co^{2+} 等）和 $SiW_9V_3O_{40}^{7-}$ 等为通道阴离子，可望成为一类新型工业吸附剂。

3.4.5 展望

以上虽然介绍了多酸型层柱化合物的合成、结构及其在催化领域中的应用，但该领域的研究还有待进一步深入。具体包括：①完善合成方法，开发新的合成途径，以制备纯净化合物；②合成各种结构类型的多阴离子柱撑化合物，比如体积更大的杂多阴离子柱撑化合物尚未见更多文献报道，这种结构类型的杂多阴离子柱撑化合物一旦合成成功，它将成为有机大分子反应中的择型催化剂；③利用近代测试手段，深入研究层板结构，层间阴离子的空间取向排布状态及其层板与通道阴离子间的相互作用本质。逐步建立类似于杂多酸的一级结构、二级结构及三级结构的结构模型；④开发新的催化反应类型，研究其催化作用机理；⑤其他材料领域中的应用研究。期待在以上诸方面不断取得研究新进展，丰富和发展多阴离子的嵌入化学。

3.5 多酸超分子化合物的合成与非线性光学功能特性的研究

多酸是一类金属-氧簇合物，一般呈笼型结构，是一类优秀的受体分子。它可以与无机，有机分子，离子等底物结合形成超分子化合物，具有识别底物及分子自组装等超分子化学性质。一批结构、性能独特的多酸超分子化合物的出现正受到瞩目。

多酸超分子化合物(CTC)的研究，是 80 年代末、90 年代初国际上刚刚起步的工作。作为一类新型、电、磁、非线性光学材料极具开发价值。当在电荷转移盐(Charge-transfer Salt, CTS)中使用 POM(Polyoxometalate)时，CTC 也称为 CTP(Charge-transfer polyoxometalate)。多阴离子是一类优秀的电子接受体(A)，当它与有机中性电子给体(D)作用，可形成 CTP，可以是离子型 CTP($D^{\dot{+}}\cdot A^{\dot{-}}$)，也可以是非离子型的 CTP($D^{\dot{\delta+}}\cdot A^{\dot{\delta-}}$)，这要视电荷转移量 δ 的大小而定。CTP 的研究主要受材料科学的影响，其中有机(超)导体的研究是重要的影响因素。因为在已知的 D/A 型有机(超)导体中，TXF(X = S, Se, Te)是重要的给体。

以多酸为组成的 CTP 的研究，以欧洲(法、意)学者为多[165][166]。他们采用的有机物质是四硫富瓦烯，四硒富瓦烯及其衍生物(TTF)。1988 年法国学者 Ouahab[167]首次合成成功$(TTF)_6[PW_{12}O_{40}]\cdot(Et_4N)_2$。迄今已合成近 50 余种 CTP，请见表 3-34。

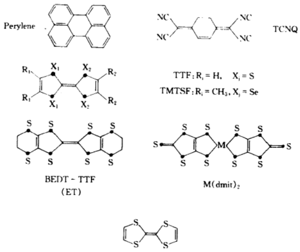
表 3-34 多酸超分子化合物

时间	多酸超分子化合物	给 体 (D)	受 体 (A)	文 献
1988	$D_6A\cdot(Et_4N)_2$	TTF	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	[167]
1989	D_3A	TTF	$[M_6O_{19}]^{2-}$	[168]
	D_8A	BEDT-TTF	$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	[169]
	$D_3A\cdot 2DMF$	TM-TSF	$[W_6O_{19}]^{2-}$	[168]
1990	D_2A	TTF	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	[170]
1991	D_2A	TTF	$[W_6O_{19}]^{2-}$	[171]
	D_2A	BEDT-TTF	$[M_6O_{19}]^{2-}$	[172]
	D_2A	TP-TTF	$[W_6O_{19}]^{2-}$	[172]
	D_2A	TM-TTF	$[M_6O_{19}]^{2-}$	[173]
	D_3A	TM-TSF	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$	[173]

续表

时间	多酸超分子化合物	给体（D）	受体（A）	文献
1991	$D_6A\cdot Et_4N$	TTF	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	[174]
	$D_6A\cdot Et_4N$	TTF	$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	[174]
1992	$D_6(H)A\cdot Et_4N$	TTF	$[SiM_{12}O_{40}]^{4-}$	[175]
			$[PM_{12}O_{40}]^{3-}$	[175]
1993	$D_4A\cdot 0.5MeCN$	TTF	$[W_6O_{19}]^{2-}$	[176]
	D_7A	TTF	β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$	[177]
	$D_7A\cdot(CH_3CN)_2$	TTF	$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$	
	$D_5A\cdot 6H_2O$	BEDT-TTF	$[VW_5O_{19}]^{3-}$	[178]
1994	D_2A	DMDP-TTF	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	[179]
	$D_8A\cdot 5.5H_2O$	BEDT-TTF	$[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$	[180]
1995	$D_8A\cdot 2MeCN\cdot 2H_2O$	BEDT-TTF	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	[181]
	$D_8A\cdot$(溶剂)$_n$	BEDT-TTF	$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = B^{III}, Si^{IV}, Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{III})	[182]
	$D_8A\cdot 2H_2O$	BEDT-TTF	$[PM_nW_{11}O_{39}]^{5-}$	[183]
	$D_3A\cdot 2DMF$	TM-TSF	$[NbW_6O_{19}]^{n-}$	
	$D_2A\cdot CHCl_3$	DMDPTTF	$[W_6O_{19}]^{2-}$	
1996	$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$			[186]
	$(C_8H_{12}N_2)_3H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 5H_2O$			
1996	$[BEDT\text{-}TTF]_8[PMo_3NbW_8O_{40}]$			[187]
	$[BEDT\text{-}TTF]_8[PMo_{12}O_{40}]$			
	$[BEDT\text{-}TTF]_8[SiW_{12}O_{40}]$			[190]
1996	α-$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 4HMPA\cdot 2H_2O$			[189]
	(HMPA = Hexamethylphosphoramide)			[188]

D：为以下物质



TTF

TMTTF = Tetramethyltetrathiafulvalene;

TMTSF = Tetramethyl-tetraselena Fulvalene;

BEDT－TTF (or ET) = Bis (Ethylenedithiotetrathiafulvalene)

TPTTF = Tetraphenyltetrathiafulvalene;

DMDPTTF = Dimethyldiphenyl-TTF;

$Et_4N = (C_2H_5)_4N$ = Tetraecthylammonium;

MDT-TTF = Methylenedithiotetrathiafulvalene;

DMET-TTF = Dimethyl Ethylene Dithio Tetrathiafulvalene;

$M(dmit)_2$ = Bis-[bis-(dimercapto-dithiol-thione)metal(Ⅱ)]。

在表3-34所列举的CTP中，有些CTP的三阶非线性光学系数 χ 值可达 2.61×10^{-10} esu 左右，取得了当今无机、有机功能材料中比较优秀的数值，且兼具无机、有机功能材料的优点，克服了它们的不足，可望成为非线性光学功能材料中有开发价值的新成员。

3.5.1 $[TTF]_3[W_6O_{19}]$等CTC盐的制备、性质

四硫富瓦烯(TTF),四硒富瓦烯(TMTSF)都是电子给体(D), $W_6O_{19}^{2-}$ 和 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 为同多阴离子(Lindquist 结构),是电子接受体(A)。

$[TTF]_3[W_6O_{19}]$和$[TTF]_3[Mo_6O_{19}]$的制备:在乙腈溶液中以$[M_6O_{19}]^{2-}$(M = W, Mo)的四烷基胺盐为支持电解质,在 $I = 1\ \mu A$ 的恒电流下,通过阳极氧化 TTF (2×10^3 mol·L^{-1}),数周后可得到黑色晶体。

$[TMTSF]_3[W_6O_{19}]\cdot 2DMF$ 的制备:以$[NBu_4]_2[W_6O_{19}]$(10^{-2} mol dm^{-3})作支持电解质,在较低的恒电流($I = 1.25\ \mu A$)下,通过阳极氧化 TMTSF (2×10^{-3} mol·dm^{-3}),一周后得黑色针状晶体。电解时同时加入 DMF 和 CH_2Cl_2 的混合物(比例 3:1)。

上述电化学结晶法的优点是比较容易获得单晶,但时间很长。溶剂、温度、浓度等都对产物有影响。例如,Gomez-Garcia 发现,当使用原料$[Mo_8O_{26}]^{4-}$时,如为 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$时可生成单晶,而 α-体或 α、β 混合体时则生成粉末型产物。又如,$[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 和 TBA^+ 盐做原料时,可得 2:1型的$(TTF)_2[Mo_6O_{19}]$,而非$(TTF)_3[Mo_6O_{19}]$。上述是针对中性给体分子的情况,它们一般可直接参与合成。

Attanasio 则采用化学复分解法制备 CTC:

$$(TTF)_3[BF_4]_2 + (TBA)_2[M_6O_{19}] \xrightarrow{MeCN} (TTF)_2[M_6O_{19}] + 2TBA[BF_4] + TTF$$

他使用的是混合价态的 TTF 阳离子自由基盐 $(TTF)_3[BF_4]_2$ 和 $(TBA)_2[M_6O_{19}]$。制备 CTC 时,发现季胺盐的浓度,对形成产物的计量比有影响。如果用 $(TBA)_2[M_6O_{19}]$ 的稀溶液时,分离出的产物是 2:1 和 3:1 两种盐的混合物。这种复分解法,得到的产物大多为粉末状。如果认真采用缓慢降温法或缓慢扩散技术,也可以得到单晶。

上述三种 CTC 的参数如下:

	$[TTF]_3[W_6O_{19}]$	$[TTF]_3[Mo_6O_{19}]$	$[TMTSF]_3[W_6O_{19}]\cdot 2DMF$
分子式	$C_{18}H_{12}O_{19}S_{12}W_6$	$C_{18}H_{12}Mo_6O_{19}S_{12}$	$C_{36}H_{50}N_2O_{21}Se_{12}W_6$
分子量	2020.15	1492.69	2897.42
晶系	三斜	三斜	单斜
空间点群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	P21/C
a/0.1nm	9.965 (3)	9.942 (3)	11.589 (4)
b/0.1nm	10.503 (3)	10.417 (3)	19.385 (5)
c/0.1nm	10.634 (3)	10.601 (3)	13.681 (3)
α/°	71.97 (2)	72.33 (2)	90
β/°	78.63 (2)	78.77 (2)	99.53 (2)
γ/°	63.38 (3)	63.52 (3)	90
密度/g·mL^{-1}	3.554	2.654	3.175

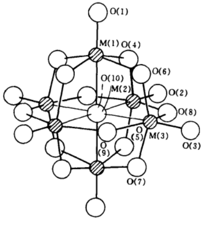


图 3-62 $M_6O_{19}^{2-}$ 多阴离子结构

▨ 代表 W 或 M ○ 代表氧

$M_6O_{19}^{2-}$ 的阴离子结构如图 3-62，每个 M 都以 MO_6 八面体存在，金属原子间，如 M（1）和 M（3）间通过桥氧 Ob（如 O（6））相连。这样，六个八面体通过共享中心氧原子缩合而成：每个 MO_6 与周围 4 个 MO_6 八面体共边相连。其键矩、键角早已测得。图 3-63 是［TTF］$_3$［W_6O_{19}］和［TTF］$_3$［Mo_6O_{19}］的结构，二者结构类似。分子内的三聚物互成 90°。这样，这种重叠可导致分子内三聚物 S……S键的强烈相互作用。

单晶分析显示，由于 TTF 等给体一般呈平面状，而多酸一般为非平面结构，所以生成的晶体，一般都是对称性不高的单斜、三斜等晶系。

给体分子中的 S、Se 等与多酸的端氧 O_d 之间的距离，近于范德华间距，这表明在荷移盐中有较强的有机-无机相互作用。形成多酸型超分子化合物。

CTC 由 D、A 分子组成，在晶体中被认为主要有两种堆积形式：

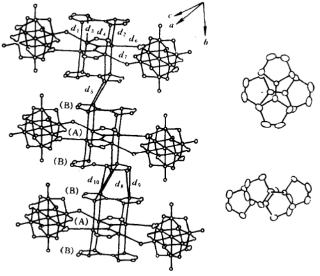


图 3-63 ［TTF］$_3$［W_6O_{19}］和［TTF］$_3$［Mo_6O_{19}］的结构

d_1[S(1^{I})…S(5^{I})] = 3.315(3), 3.304(3); d_2[S(1^{I})…S(3^{II})] = 3.528(3), 3.502(3);
d_3[S(2^{I})…S(6^{II})] = 3.392(3), 3.385(3); d_4[S(2^{I})…(4^{I})] = 3.358(3), 3.326(3);
d_5[S(5^{I})…S(6^{III})] = 4.016(3), 3.999(3)]; d_6[S(2)…O(1)] = 3.094(4); ^{V} 3.098(4); ^{IV}
d_7[S(1)…O(2)] = 3.056(5), ^{III} 3.075(3); ^{IV} d_8[S(4^{II})…C(8^{III})] = 3.55(1), 3.52(1)

①…D·A·D·A…型，即 D 和 A 以混合交叉堆砌成分子柱。

②…D·D·D…，…A·A·A…型，即 D、A 分别各自堆砌，形成分子柱。

1. [TTF]$_3$ [W_6O_{19}] 等 CTC 盐的红外光谱和 UV-Vis 谱

室温下测定了 [TTF]$_3$ [W_6O_{19}]、[TTF]$_3$ [Mo_6O_{19}] 和 [TMTSF]$_3$ [W_6O_{19}] 的红外光谱，请见图 3-64，从图中清楚地看到 DMF 分子中 C = O 吸收峰和 [W_6O_{19}]$^{2-}$ [Mo_6O_{19}]$^{2-}$ 的特征峰。进一步的研究发现：位于 1355 cm^{-1}处的峰其频率不随温度改变而变化（见图 3-65）。这可能是由于多阴离子的 F_{1u}和 A_g 振动能级在约 880 cm^{-1}和 600 cm^{-1}结合所致。从图中还可看到，另一个二重峰在 15K 时，比在室温时多约 15 cm^{-1}，这可能是由于 a_g $\nu_{(C=C)}$振动引起的。图 3-66 给出了 [TTF]$_3$ [W_6O_{19}]$^+$ 和 [TTF]$_3$ [Mo_6O_{19}] 中 $a_{g(C=C)}$的振动峰的频率随温度变化而异的情况。对于 [TMTSF]$_3$ [W_6O_{19}] ·2DMF 在 1355 cm^{-1}处的振动峰，它的频率也不随温度而变化，因而可以肯定上述三种 CTC 盐没有结构过程的转变。

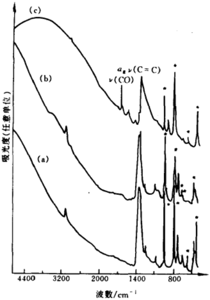


图 3-64 室温下，[TTF_3]等 CTC 盐的红外谱图
(a)—[TTF]$_3$[W_6O_{19}]；(b)—[TTF]$_3$[Mo_6O_{19}]；(c)—[TMTSF]$_3$[W_6O_{19}]·2DMF

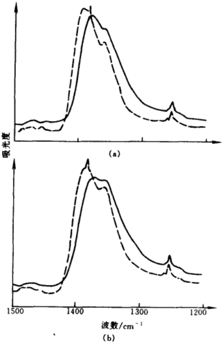


图 3-65 在 15K(……)和 300K(——)时 [TTF_3]CTC 盐的红外谱图
(a)—[TTF]$_3$[W_6O_{19}]；(b)—[TTF]$_3$[Mo_6O_{19}]

关于 CTC 的 UV-Vis 光谱，一般在约 4000 ~ 6000cm^{-1}和 10000 ~ 13000cm^{-1}存在二个较强的谱带，前者称为 A 带，后者称为 B 带，都由电荷转移所至（但后者比前者弱）。如果 CTC 存在 A 带则表明有机给体处于混合价态。意味着在中性和荷电的给体分子之间的电荷转移。而 B 带则意味着完全荷电的给体分子间的电荷转移。如果一个 CTC 只观测到 B 带而没有 A 带，这表明给体分子处于单一价态。

例如，

(TTF)$_7$ [Mo_8O_{26}] A 带 = 5500 cm^{-1}，B 带 = 12300cm^{-1}

$(ET)_8$ $[CoW_{12}O_{40}]$ $\cdot 5.5H_2O$　　A 带 = 4500 cm^{-1}，B 带 = 9900 cm^{-1}

$(TTF)_2$ $[M_6O_{19}]$　　A 带无，　　B 带 = 12400 cm^{-1}

2.　$[TTF]_3$ $[W_6O_{19}]$ 等 CTC 盐的导电性

所合成的三种 CTC 盐，$[TTF]_3[W_6O_{19}]$、$[TTF]_3[Mo_6O_{19}]$和$[TMTSF][W_6O_{19}]\cdot 2DMF$ 的电导率分别是 $1.4\times10^{-3}\Omega\cdot cm^{-1}$，$0.5\times10^{-3}\Omega\cdot cm^{-1}$和 $1.3\Omega\cdot cm^{-1}$，它们都是半导体，测定是在室温下进行的，*dc* 的导电性是采用标准的四电极技术测得。其中$[TMTSF][W_6O_{19}]\cdot 2DMF$ 的 $\lg\sigma$ 与温度的关系见图 3-67。

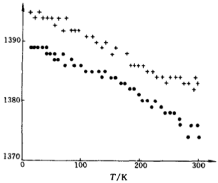


图 3-66　$[TTF]_3[W_6O_{19}]$(+)，$[TTF]_3[Mo_6O_{19}]$(●)中 $a_{g[C=C]}$的振动峰频率与温度的关系

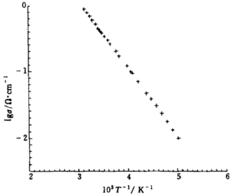


图 3-67　$[TMTSF]_3[W_6O_{19}]\cdot 2DMF$ 的 $\lg\sigma$ 与 T 关系图

影响 CTC 导电有二种因素：① ρ 值小于 1 的接近于金属的导电（ρ 是 D 和 A 之间电荷转移的程度）；② D、A 分子在晶体中的堆砌形式，高导电的 CTC 要具有分列结构即分列成柱。那些交替成柱的 CTC 均为绝缘体或半导体。例如：

$(TTF)_2$ $[M_6O_{19}]$ $\rho=1$，绝缘体（给体处于单一价态）

$(TTF)_7$ $[Mo_8O_{26}]$ $\rho<1$，$\sigma_{RT}=10^{-2}\ \Omega\cdot cm^{-1}$（给体处混合价态）

$(TTF)_6$ $[PW_{12}O_{40}]$ $(Et_4N)_2$，$\rho<1$，$\sigma_{RT}=3\times10^{-3}\ \Omega\cdot cm^{-1}$

$(TMTSF)_3$ $[PW_{12}O_{40}]$ $\rho=1$，绝缘体

迄今已合成出的 CTC 的结构，D、A 的排布大都属交替成柱结构，均表现为较小的直流电导率，这为超导的研究带来困难。人们设想，如 CTC 的给体 $\rho<1$（处于混合价态），多阴离子也处于混合价态，这时可望提高 CTC 的导电性，可以采用至少二种途径使多阴离子处于混合价态：① 变成杂多蓝；② 合成取代型的多阴离子，但取代元素的电荷要低于 6 价（Mo^{6+}，W^{6+}），如用 5 价的 V 和 Nb 等。1993 年 Triki[178]首次报道合成的$(BEDT\text{-}TTF)_5[VW_5O_{19}]\cdot 6H_2O$ 具有金属性，这可能是迄今唯一的一例。但它具有电导的各向异性和金属态的不稳定性，这是有机导体的普遍现象。

3.　$[TTF]_3$ $[W_6O_{19}]$ 等 CTC 盐的磁特性

对三种化合物研究了它们的磁特性。实验是在 $2\leqslant T\leqslant 300K$ 下，在 1 或 5 kOe 的磁场强度下进行的。实验结果显示，在整个温度范围内，可观察到一个几乎恒定的反磁信号。为了对反磁信号做更精确的测量，在固定温度下（300K 和 100K），在 20 和 50kOe 时又进行了测

定。在室温下，[TTF]$_3$ [W_6O_{19}]，[TTF]$_3$ [Mo_6O_{19}] 和 [TMTSF] [W_6O_{19}] ·2DMF 反磁性磁化率数据分别为：9.32×10^{-9}，4.57×10^{-9}和 $4.26\times10^{-9}m^3\cdot kg^{-1}\cdot mol^{-1}$。

研制具有兼容电磁特性的新一类固体功能材料，如导电分子铁磁体，是合成 CTC 的主要任务之一。将无机部分的多金属氧酸盐的定域磁矩，通过有机给体的离域电子进行耦合，是应该努力完成的工作。为了加强这种耦合作用，可通过几种途径进行。

① 多阴离子表面上的磁性中心，替代钨钼原子的取代多阴离子，增加有机-无机相互作用。目前已合成出一些表现出弱而适中的金属中心间的铁磁和抗磁互相作用的 (BEDT-TTF)$_8$ [HPA] 盐[184]。

② 令一些磁性簇被包封在 Keggin 阴离子的片段间，从而增加无机部分的磁矩，可使用 M_4O_{16}型磁性簇（M = Co^{II}，Cu^{II}，Ni^{II}，Mn^{II}，Cr^{II}，Fe^{II}）。现已制得 BEDT-TTF 的这类 CTC[185]。

③ 使用 Se 代替 S 的 BEDT-TTF 衍生物，增加有机部分的导电性。

3.5.2 β-[HTMPD]$_2$ [TMPD]$_2$ [Mo_8O_{26}] 等 CTC 盐制备和性质

这又是一类重要的有机给体 TMPD(四甲基对苯二胺)和无机多阴离子受体形成的有机-无机 CTC 盐，这里的无机多阴离子以[Mo_8O_{26}]$^{4-}$为主。由于可以发生有机胺的质子化或氧化，可以同时或不同时的以[$HTMPD^+$]单质子化单体或[$TMPD^+$]的形式存在。已经得到二大类即 β-[HTMPD]$_x$[TMPD]$_{4-x}$[Mo_8O_{26}]和 β-[HTMPD]$_x$[TMPD]$_{3-x}$[HMo_8O_{26}]CTC 盐。

近期的一系列研究工作表明，多阴离子（过渡金属的同多、杂多阴离子）具有促进平面共轭有机分子电荷的集中和电子相互作用的能力。多阴离子的 CTC 盐中，有机给体和无机受体之间存在弱的相互作用。

1. β-[HTMPD]$_2$ [TMPD]$_2$ [Mo_8O_{26}] 等 CTC 盐制备

在室温下将固态 C_6H_4 (NMe_2)$_2$-P 144mg (0.88m mol) 加入到 [NBu_4]$_2$ [Mo_6O_{19}] 的乙腈溶液中，搅拌数分钟后过滤，将黄色的溶液放置过夜，最终得黑色晶体，即 β-[HTMPD]$_2$ [TMPD]$_2$ [Mo_8O_{26}]。

β-[HTMPD]$_2$ [TMPD] [HMo_8O_{26}] 的制备：将 144mg (0.88m mol) 的 C_6H_4 (NMe_2)$_2$-P 和 300mg (0.22m mol) [NBu_4]$_2$ [Mo_6O_{19}] 溶解在 15mL CH_3CN 中，将溶液加热至沸，在搅拌下滴入 7.5mL 水，再加热数分钟，得深蓝色溶液，逐渐冷却可得一种均匀的蓝紫色晶状沉淀物即是。

β-[TMPD]$_3$ [HMo_8O_{26}] 的制备：将 360mg (2.2m mol) 的 C_6H_4 (NMe_2)$_2$-P 和 945mg (0.44m mol) 的 α-[NBu_4]$_4$ [Mo_8O_{26}] 溶于 90mL CH_3CN 中，在室温下将溶液放在有 125W 汞灯的反应器中照射 1h。如果反应在稍许的超压氧气氛中进行，则溶液迅速变蓝，生成一种黑色的沉淀。

β-[HTMPD]$_3$ [HMo_8O_{26}] 的制备：将 6 $mol\cdot dm^{-3}$ HCl 3mL 缓慢加入到 $Na_2MoO_42H_2O$ (1.25g, 5m mol) 溶液中，搅拌数分钟后再加入 10mL P－ (Me_2N)$_2C_6H_4$·2HCl (1.18g, 5m mol)，得到的沉淀经过滤，用水洗净于真空下干燥得产品。

2. β-[HTMPD]$_2$ [TMPD]$_2$ [Mo_8O_{26}] 等 CTC 盐的结构和性质

β-[HTMPD]$_2$ [TMPD]$_2$ [Mo_8O_{26}] 的结构测定：$R = 0.057$；空间群 $P_{Z1/C}$，参数 a = 1.1607 (5) nm，b = 2.4830 (9) nm，c = 1.1047 (4) nm，β = 106.82 (3)°，Z = 2。β-[Mo_8O_{26}]$^{4-}$具有众所周知的 Lindqvist 结构，阳离子形成交叠的二聚体，质子化的分子彼此相互独立，但都通过氢键和多阴离子相连。形成新型多酸无机超分子化合物。请见图 3-68。

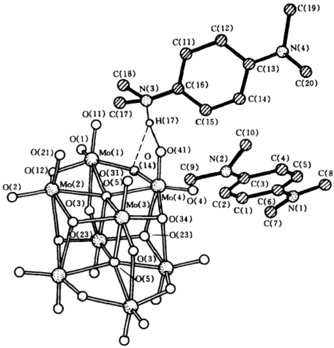


图 3-68 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］结构示意图

β-［Mo_8O_{26}］$^{4-}$多阴离子的结构，是由 8 个扭曲的 MoO_6 八面体共用边角组成的。Mo－O_d 键长平均值为 0.169（16）nm，Mo－O_b 为 0.1929（44）nm，Mo－O_c 为 0.2318（98）nm。

晶体结构揭示出在 CTC 盐中存在二种阳离子即［$Me_2N-C_6H_4-NMe_2$］$^+$（A）和［$Me_2HN-C_6H_4-NMe_2$］$^+$（B)。其中阳离子（B）靠近多阴离子的 O（31）和 O（41），在阳离子（B）中，N（3）实际上形成一个四面体的 NMe_2 基团，其中有一个 H（17），这种质子化的阳离子（B）通过氢键与多阴离子相连。除此之外，C（15），C（17）也和多阴离子的 O（31）、O（41）有相互作用，其距离分别是 0.302nm 和 0.304nm。而多阴离子与阳离子（A）之间则有弱的相互作用。

关于 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］的红外光谱表明，950，910，850，818，718 和 653 cm^{-1}处的峰是［Mo_8O_{26}］$^{4-}$的特征峰，这反映出已从原料的［Mo_6O_{19}］$^{2-}$完全转化成 β-［Mo_8O_{26}］$^{4-}$。红外光谱还指明 N－H 键的伸缩和弯曲振动的存在，这说明在化合物中胺至少是部分的以质子化的形式存在。

室温下的可见-近红外光谱表明，在 26700（sh），18500，16400（sh）和 13000 cm^{-1}的峰归属为单体（TMPD）$^+$的分子激发和（TMPD$^+$）$_2$（TMPD^0-TMPD^{2+}）的电荷迁移跃迁，低能峰是（tmph$^+$）二聚体存在的特征峰。

图 3-69 给出的是 300 和 70K 时 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］的 ESR 谱。室温下即出现精细结构，当温度降低到 70K 时，谱图仍然没有变化，这说明孤立的、基本上没有相互作用的二聚体是存在的。

测得的 $g=2.0035$，$D=198.2\times10^{-4}\ cm^{-1}$，$E=26.5\times10^{-4}\ cm^{-1}$。

关于磁性质请见图 3-70，低温时的数据符合式（7）：

$$\chi = PC/T + (1-P)\ 1/T\left[1+\frac{1}{3}\exp(-2J/KT)\right]^{\frac{1}{2}} + N_a \quad (7)$$

第一项 P 是顺磁性杂质的百分含量，第二项是标准 Van Vleck 方程（对二聚体而言）。假如相互作用哈密顿 $H=-2JS_1S_2$，P 是顺磁性杂质的含量，最佳值 $P=5\%$，$C=0.465\ cm^3\cdot K\cdot mol^{-1}$（$\mu=1.93$），$2J=-340\ cm^{-1}$ 和 $N_a=1.34\times10^{-3}\ cm^3\cdot mol^{-1}$。

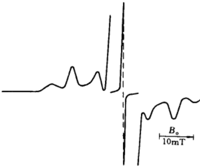


图 3-69 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］ESR 图

通过上面的合成和性质我们看到，在有机溶剂或水-有机混合溶剂中，有机碱与［Mo_6O_{19}］$^{2-}$多阴离子的相互作用是很复杂的。这包括有机碱的质子化或氧化，多阴离子的转化或异构化，因而随着反应条件的不同，产物迥然不同。

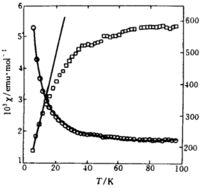


图 3-70 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］的磁化率

○ 表示 χ 值；□ 表示 χ^{-1}值

有机碱和［Mo_6O_{19}］$^{2-}$在空气中以 CH_3CN 为溶剂反应可得深蓝色的 β-［HTMPD］$_2$［TMPD］$_2$［Mo_8O_{26}］。这个反应既涉及［Mo_6O_{19}］$^{2-}$⟶β-［Mo_8O_{26}］$^{4-}$的转化，也涉及有机碱的质子化和空气对其部分氧化，可用下式表示：

$$4[Mo_6O_{19}]^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 3\beta\text{-}[Mo_8O_{26}]^{4+} + 4H^+$$

$$6TMPD^0 + 1.5O_2 + 3H_2O \longrightarrow 6TMPD^+ + 6OH^-$$

$$6TMPD^0 + 6H_2O \longrightarrow 6HTMPD^+ + 6OH^-$$

$$4[Mo_6O_{19}]^{2-} + 12TMPD^0 + 1.5O_2 + 7H_2O \longrightarrow 3\beta\text{-}[HTMPD]_2[TMPD]_2[Mo_8O_{26}] + 8OH^-$$

其中 $TMPD^0$ 是中性分子。

应当指出的是，这些 CTC 盐中，除了多阴离子外，还有同种有机碱成分既以阳离子又以电子给体形式出现，这是一个十分有趣的而又独特的重要情况。即在同一分子中既存在［HTMPD］又存在［TMPD］，从而可能发生下述反应：

$$[\text{阳离子}]_n^{n+}[\text{给体}][\text{多阴离子}]^{n-} \underset{dark}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} [\text{阳离子}]_n^{n+}[\text{给体}^+][\text{多阴离子}]^{(n+1)-}$$

可逆性表明，只经简单的光照后，不论是给体还是受体光色分子成分都未发生大的结构变化或进一步的化学变化（如氧化或质子化），这是十分有意义的。为光色材料的合成提供了信息。

3.5.3 电荷转移杂多配合物的非线性光学功能材料的研究

考虑到电荷转移化合物（CTC）中，杂多阴离子作为无机物，为电子受体，有机部分可作为

电子给体。我们期望这类电荷转移杂多配合物,能够有无机化合物和有机化合物两者的优点,而且又同时克服各自的不足,充分发挥其优越性。

我们合成了电荷转移杂多配合物——$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$:按一定化学计量向 $H_7PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$ 的水溶液中,加入对氨基二甲苯胺的乙醇溶液,常温搅拌 3h,生成蓝色沉淀物质。抽滤,用蒸馏水、无水乙醇、乙醚冲洗,干燥后经 C、H、N、P、Mo 元素分析。

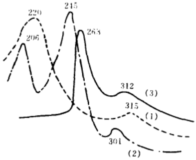


图 3-71　电荷转移杂多配合物的 UV 谱
(1)—$H_7PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$;(2)—$C_8H_{12}N_2$;
(3)—$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$

其紫外光谱见图 3-71,从图中可见,$H_7PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$ 与 $C_8H_{12}N_2$ 反应生成新化合物后,在 220nm,206nm 和 245nm 处的二个母体的吸收谱带均消失,而在 312nm,仍有一宽的吸收谱带,该谱带归属于 Keggin 结构 PMo_{12}杂多蓝阴离子中 $O_{b,c}\rightarrow Mo$ 的荷移跃迁特征吸收谱带,表明在生成新化合物的分子中,杂多阴离子依然保持 Keggin 结构。但在 262nm 处出现一新的强吸收谱带,表明在新化合物$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$分子中产生了新的共轭体系。

$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$配合物的红外光谱(见表 3-35)中,其杂多阴离子的 4 个特征吸收峰依然存在,这与 UV 的结果一致。但均有不同程度的位移,其中 $Mo-O_d$,$P-O_a$,$Mo-O_b-Mo$ 键均减弱。这是由于$(C_8H_{12}N_2)_5PMo_{12}O_{40}$分子中存在一大 π 键共轭体系的缘故。$4e-PMo_{12}$杂多蓝阴离子中的电子与对氨基二甲苯胺共有,这样一方面减弱了 $Mo-O_d$ 键的双键性,使 $Mo-O_d$ 键振动向低波数移动;另一方面杂多阴离子部分电子云密度较母体杂多蓝阴离子中的降低,从而改变了 Mo 与桥氧,P 与端氧间键的力常数,使各键均减弱。

表 3-35　$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$与 $H_7PMo_{12}O_{40}$的 IR 数据/cm^{-1}

配　合　物	ν_{Mo-O_d}	ν_{P-O_a}	ν_{Mo-O_b-Mo}	ν_{Mo-O_c-Mo}
$H_7PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$	960.7	1064.7	867.9	790.5
$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$	949.5	1052.6	822.2	791.4

ESR 分析可见,在室温和 77K 时的$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$谱,在 77K 时出现 Mo^{5+} 信号,$g=1.941$,这说明杂多阴离子与对氨基二甲苯胺作用,生成的新化合物分子中,由于存在共轭体系,杂多蓝阴离子中的未偶电子,由基本定域于杂多蓝阴离子而变成离域于整个 π 轨道共轭体系中。此外,77K 下存在一较强的自由基信号,$g=2.0006$,说明 $H_7PMo_{12}O_{40}\cdot12H_2O$ 与 $C_8H_{12}N_2$ 是以自由基机理进行反应的,见图 3-72。

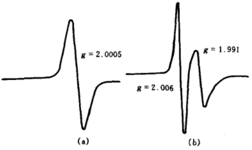


图 3-72　$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$在室温(a)和 77K(b)下的 ESR 谱

采用 Sheik-Bahae 等人的 Z-扫描方法,测定了$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$在溶液中的三阶非

线性光学系数,得到 Z-扫描曲线,经计算得到,其三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)} = 2.61 \times 10^{-10}$ esu。

电荷转移杂多配合物$(C_8H_{12}N_2)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$,在制备条件上与$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$不同,采用的原料一个是$H_7PMo_{12}O_{40}$,一个是$H_3PMo_{12}O_{40}$,具体反应条件也有差异。经 C、H、N、P、Mo 元素分析和 TG-DTA 等确定分子式。紫外光谱,红外光谱,X-射线衍射与$(C_8H_{12}N_2)_5H_7PMo_{12}O_{40}$类似。

XPS 谱分析表明(见图 3-73),$(C_8H_{12}N_2)_3H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 分子中,Mo $3d_{5/2}$和 Mo $3d_{3/2}$的峰形增宽,与 $H_3PMo_{12}O_{40}$中 Mo$3d$ 的 XPS 明显不同,这是 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 分裂峰各自迭加的结果。这说明分子内确实发生了由 $C_8H_{12}N_2$ 电荷转移到杂多阴离子中,使部分 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{5+}。另外,O_{1s}和 P_{2p} 的内层电子结合能变化不大,表明产物分子中杂多阴离子依然保持 Keggin 结构。

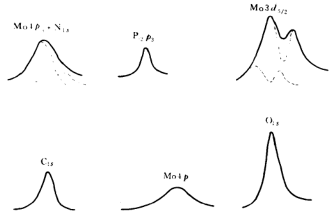


图 3-73 $(C_8H_{12}N_2)_3H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 的 XPS 谱

ESR 谱分析(见图 3-74)表明,室温下观察不到 Mo^{5+} 信号,$g = 2.002$。但在低温 77K 下,则出现强大的 Mo^{5+} 信号,$g = 1.946$,这表明杂多阴离子内发生了还原反应,这是电荷发生转移的有力佐证。此外,77K 下还出现一相对弱的自由基信号,由此推断,$(C_8H_{12}N_2)_3H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 是以自由基机理进行反应的。

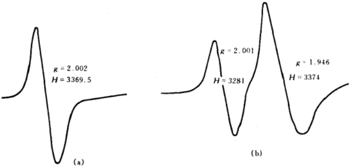


图 3-74 $(C_8H_{12}N_2)_3H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ 的 ESR 谱

(a) 室温; (b) 低温

其非线性光学性质:

$$\chi^{(2)} = 9.6 \times 10^{-10}\ \text{esu}, \chi^{(3)} = 1.05 \times 10^{-10}\ \text{esu}$$

电荷转移杂多配合物$(C_9H_7NO)_4H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 3H_2O$的制法是取一定量的$H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$杂多蓝溶液，向其中加入8-羟基喹啉，得蓝色沉淀物，抽滤、水洗、干燥。表征同前。UV谱见图3-75，新化合物在312～317nm处有一强的吸收谱带，归属于杂多阴离子$O_{b,c}\rightarrow Mo$的特征吸收谱带。8-羟基喹啉在200，239nm的吸收谱带均消失，新化合物在254 nm处出现强吸收谱带，归属为新化合物的特征吸收谱带，表明新化合物中产生了新的共轭体系。

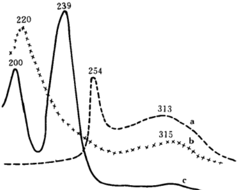


图 3-75　$(C_9H_7NO)_4H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 3H_2O$的UV光谱图

a—$(C_9H_7NO)_4H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 3H_2O$；b—$H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 12H_2O$；c—$(C_9H_7NO)$　(单位：nm)

图3-76是该配合物在室温和低温时的ESR谱，d轨道电子受到了有机基团的影响，这也是生成新化合物的一个佐证。

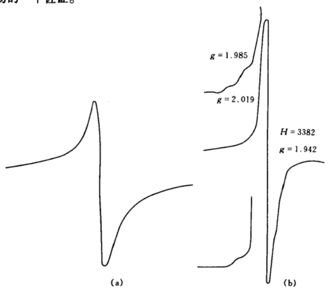


图 3-76　$(C_9H_7NO)_4H_7PMo_{12}O_{40}\cdot 3H_2O$的ESR谱

(a) 室温；(b) 低温

经测定 $\chi^{(3)} = 0.96 \times 10^{-10}$ esu

多酸电荷转移化合物的研究，虽仅十余年历史，但发展迅速，已构成多酸化学的一个前沿领域。目前，TTF、8-羟基喹啉、甲基-对-亚苯基二胺、多聚噻吩、ET 等都可作有机给体，但仍以具有离域 π 键的富瓦烯类为主。多酸中以 Keggin, Lindquist, Anderson 型为多。Dawson, Kozik 型也少有报道，我国在此领域的研究正在进行中。

3.6 穴状多阴离子

大环穴状结构杂多化合物是一类新型结构的多酸化合物。这类化合物具有显著的抗艾滋病毒活性。目前已见报道的这类化合物有：$[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$[190]、$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$[191]、$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$[192]及$[H_7P_8W_{48}O_{148}]^{33-}$[193]。此外，有关$[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$及$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$两种杂多阴离子的衍生物也被研究[194-197]。

3.6.1 $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$[190]及其相关化合物

1976 年法国学者 Rischer 等利用 X-射线结构分析方法，测定了无机冠状杂多化合物 $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]\cdot 14H_2O$ 的结构[190]。如图 3-77 所示，该杂多阴离子是由两个三锑酸根 $Sb_3O_7^{5-}$ 和三个 7-钨锑酸根 $SbW_7O_{24}^{3-}$ 连接起来的穴状结构。因此，这个杂多阴离子结构式可表示为$[Na(Sb_3O_7)_2(SbW_7O_{24})_3]^{18-}$，具有 C_{3h}整体对称性，三重轴由钠离子和 Sb_3O_7 三角基团的中心氧所构成。$SbW_7O_{24}^{3-}$ 基团是从 β-Keggin 结构除去 5 个八面体得到的衍生物。

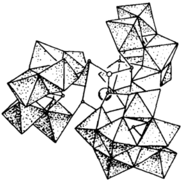


图 3-77 $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$的结构

由两个 Sb_3O_7 基团连接三个 $SbW_7O_{24}^{3-}$ 单元，八面体代表 WO_6，小黑球代表 Sb 原子，小空心球(白色)是氧原子，大球是穴内钠离子

此穴状杂多阴离子可由 Sb(Ⅲ)与$[SbW_9O_{33}H]^{8-}$在 pH = 7 ~ 8 条件下制得，反应式为：

$$3\ SbW_9O_{33}H^{8-} + 6\ Sb^{3+} + Na^+ + 25OH^- \longrightarrow NaSb_9W_{21}O_{86}^{18-} + 6WO_4^{2-} + 14H_2O$$

用类似的方法也可以得到$[NaSb_6As_3W_{21}O_{86}]^{18-}$[197]。

$NaSb_9W_{21}O_{86}^{18-}$ 杂多阴离子的化学性质与其结构密切相关，它是金属离子的配体。三个亚单元 SbW_7 的缔合，决定了 Sb_9W_{21}杂多阴离子中有两种配位位置[190]：①中心窝穴位置，即图 3-77 中 Na^+所占据的位置，它是由三个 Sb－O－W－O－Sb 链围成的双环洞穴。当碱金属离子进入洞穴形成配合物时，稳定性顺序为 $Li^+ < Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$。即取决于金属离子的半径，半径与窝穴大小匹配时稳定性高。离子半径一定时，离子电荷越高形成的配合物越稳定；②SbW_7 亚单元中空位钨的位置，可与半径较小的过渡金属离子配位。从理论上预测可与六个过渡金属离子配位。此外，在 Sb_3O_7 单元中，由于 $Sb^{Ⅲ}$ 原子有一孤电子对存在，在多阴离子中心位置附近有较大的电子云密度，可以与生物大分子作用。

含镧系金属离子(Ln)与过渡金属离子(M)的两类穴状杂多化合物$(NH_4)_{16}[LnSb_9W_{21}O_{86}]\cdot xH_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy 或 Yb)与$[NaSb_9W_{21}O_{86}M_3]^{n-}$ (M = $Mn^{Ⅱ}$, $Fe^{Ⅲ}$, $Co^{Ⅱ}$, $Ni^{Ⅱ}$, $Cu^{Ⅱ}$)被合成出来[194,195]，并研究了它们的 IR 光谱、UV 光谱、发射光谱、磁学性质和

电化学性质。$[LaSb_9W_{21}O_{86}]^{16-}$水溶液(pH = 6)的$^{183}W$ NMR波谱测定表明(图 3-78),出现四条谱线,它们的强度比为1:2:2:2,非常类似于Na^+的衍生物(表 3-36)。得到La^{3+}取代了图 3-77中Na^+的结论[194]。最近,刘术侠等利用控制电位电解还原方法合成了$NaSb_9W_{21}O_{86}^{18-}$的6电子和10电子杂多蓝$(NH_4)_{22}H_2[NaSb_9W_{11}^{VI}W_{10}^{V}O_{86}]\cdot 20H_2O$ (6e)和$(NH_4)_{26}H_2[NaSb_9W_{15}^{VI}W_6^{V}O_{86}]\cdot 18H_2O$ (10e)[199]。6电子杂多蓝(略为$NaSb_9W_{21}$(6e))的^{183}W NMR谱(图 3-79)与$NaSb_9W_{21}$相似,也出现四个峰。它们的强度比为1:2:2:2,表明形成杂多蓝后,钨的配位环境没有发生变化,阴离子仍然保持原来结构,但谱峰明显加宽。这是由于形成杂多蓝后,阴离子结构中存在顺磁性的W(V) $(3d^1)$的缘故。各峰宽度基本相同表明,四种不同配位环境的钨原子受到还原电子的影响是相同的,还原电子处于离域状态,同ESR得到的结论一致[199]。

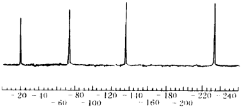


图 3-78 在水溶液中(pH = 6)$[LaSb_9W_{21}O_{86}]^{16-}$的$^{183}W$ NMR谱图

表 3-36 ^{183}W NMR数据

阴离子	化学位移	文献
$[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$	-16.8, -68.5, -129.4, -244.6	[198]
$[LaSb_9W_{21}O_{86}]^{16-}$	-19.8, -73.4, -135.8, -233.5	[194]

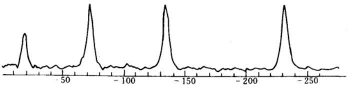


图 3-79 $NaSb_9W_{21}$(6e)的^{183}W NMR谱

$NaSb_9W_{21}$(6e)与$NaSb_9W_{21}$(10e)对MT-4细胞增殖抑制实验及抗艾滋病病毒活性实验结果表明(见表 3-37),它们的毒性低于母体穴状化合物$NaSb_9W_{21}$,具有较好的抗HIV-1活性。

表 3-37 杂多蓝的抗HIV-1活性

化合物	MT-4 $CC_{50}/\mu g\cdot mL^{-1}$	MT-4/HIV-1 $EC_{50}/\mu g\cdot mL^{-1}$	TI_{50}
$NaSb_9W_{21}$	42	3.2	13.1
$NaSb_9W_{21}$(6e)	76	3.8	20
$NaSb_9W_{21}$(10e)	90	4.1	22

注:CC_{50}表示对MT-4细胞增殖的半数抑制浓度;EC_{50}表示对由艾滋病毒引起的细胞病变作用(Cytopathic effect-CPE)的半数抑制浓度;TI_{50}为CC_{50}与EC_{50}之比;其值越大,毒性越低活性越高。

3.6.2 $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$及其相关化合物

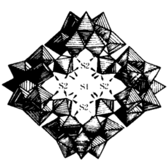


图 3-80 $As_4W_{40}O_{140}^{28-}$穴状多阴离子的多面体模型

$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$(略为$As_4W_{40}$)作为杂多穴状配体,首先由Laryie等人合成[200]。1980年,Robert等人在研究$(NH_4)_{23}[NH_4As_4W_{40}O_{140}Co_2(H_2O)_2]\cdot nH_2O$晶体结构时,才确定这一配体具有冠状结构[191]。如图3-80所示,这一冠状杂多阴离子是由四个$AsW_9O_{33}^{9-}$单元通过四个桥联W原子连接成的结构。桥联W原子位于变形八面体中心,它的配体是两个O^{2-}和两个双齿配体$AsW_9O_{33}^{9-}$。$AsW_9O_{33}^{9-}$单元是由Keggin结构失去一共边W_3O_{13}基团的剩余部分,As(Ⅲ)原子位于基元的中心,呈三角配位,其一对孤电子对恰好指向AsW_9基元的开口方向,是一种α-B-XW_9结构。

As_4W_{40}钠盐可通过钨酸钠与亚砷酸按化学计量比混合,在pH为4时煮沸、蒸发、浓缩并冷却至5℃时得到,产物为无色针状晶体。

As_4W_{40}的物理化学性质与其结构有关。在四个AsW_9单元连成的环内部存在两种配位位置S_1和S_2。S_1处于环的中心,是一种对ⅠA和ⅡA离子具有选择性配位作用的位置,具有八齿配位功能,对ⅠA和ⅡA金属离子的选择性强弱取决于离子半径的大小。电位滴定结果表明,它们的形成常数顺序为$Li^+ < Na^+ < K^+ > Rb^+ > Cs^+$和$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$。但$K^+ < Ba^{2+}$,这是因两者半径相近,$Ba^{2+}$电荷高而使配合物稳定。$S_2$位置有四个,对称分布在$S_1$的四周,这是一种对过渡金属离子具有强烈配位作用的位置。然而,实验表明,通常只有两个过渡金属离子(如Co^{2+})进入S_2位置,且为非相邻的S_2位;体积较大的(如Ag^+)离子可占据扩大了的S_2位置。例如,$As_4W_{40}Co_2Ag_2$配合物已被分离出来;As_4W_{40}可与四个Ag^+配位得到配合物$MAs_4W_{40}Ag_4$。以上反应可用下述反应式表示:

$$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-} + 2Z^{n+} \longrightarrow [As_4W_{40}O_{140}Z_2]^{(28-2n)-}$$

$$(Z = Fe^{3+/2+},\ Co^{2+},\ Ni^{2+},\ Cu^{2+/1+},\ VO^{2+})$$

$$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-} + 2WO_4^{2-} \longrightarrow [As_4W_{42}O_{144}]^{24-}$$

$$K^+ + [As_4W_{40}O_{140}]^{28-} \longrightarrow [KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$$

$$K^+ + [As_4W_{40}O_{140}Co_2]^{24-} \longrightarrow [KAs_4W_{40}O_{140}Co_2]^{23-}$$

郭军等从$Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}]$出发,合成了含镧系离子(Ln)穴状配合物$K_{25}[LnAs_4W_{40}O_{140}]\cdot xH_2O$(Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb)和含过渡金属离子(M)穴状配合物$K_{21}[LaAs_4W_{40}O_{140}M_2(H_2O)_2]$($M = Cr^{Ⅲ}, Mn^{Ⅱ}, Fe^{Ⅱ}, Fe^{Ⅲ}, Co^{Ⅱ}, Ni^{Ⅱ}, Cu^{Ⅱ}, Zn^{Ⅱ}$)[201]。研究了这些穴状多阴离子的电化学性质、磁学性质及热谱等。并研究了$[KAs_4W_{40}O_{140}(M\cdot H_2O)_2]^{n-}$($M = Mn^{2+}, Co^{2+}\ Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}$)在有机溶剂中的反应性。

Preyssler在合成$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$的过程中得到了副产物$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$,并认为它的分子式为$[HP_3W_{18}O_{66}]^{8-}$。1985年Alizadeh等人通过X-射线手段确定了这一穴状杂多阴离子的钾盐、铵盐和钡盐的单位晶胞和密度,认为它的化学组成为$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$[192],这个穴状杂多阴离子具有$D_{5h}$对称性,由五个$PW_6O_{22}$单位成环构成。$PW_6O_{22}$单元是从Keggin结构杂多阴离子衍生而来。$Na^+$位于多阴离子中心的五重轴上,图3-81是$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$的结构模型简图,它的电化学性质等也被研究了[192]。最近,Evans等人将此多阴离子嵌入ZnAl层柱双氢氧化物层

间,得到较高层间距的杂多阴离子柱撑化合物[202]。图 3-82 是该层柱化合物的结构图。

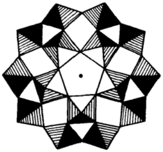


图 3-81 $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$的结构模型图

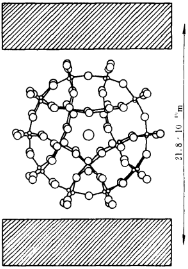


图 3-82 ZnAl-$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$的结构模型图

Contant 等人从$[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$出发,缩合得到新型冠状杂多化合物 $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}\cdot 92H_2O$[193]。它是四边形结构,空间群为 $P4/m$, $a = b = 2.4200$ (8)nm, $c = 2.1800$ (7)nm, $Z = 2$。K^+结合在内部,近于 D_{4h}对称性。

参 考 文 献

[1] Pope M T. 著. 杂多和同多金属氧酸盐. 王恩波等译. 长春:吉林大学出版社,1991.
[2] 石 道清. 化学教育. 1993,**20**:65
[3] Ho R K C, Klemperer W G. J. Am. Chem Soc. 1978,**100**:6772
[4] Day V W. Klemperer W G, Maltbie D J. Organometallics. 1985,**5**:104
[5] Besecker C J, Day V W, Klemperer W G. Inorg. Chem. 1985, **22**:44
[6] Klemperer W G, Main D J. Inorg. Chem. 1990, **29**:2355
[7] Finke R G, Droege M W. J. Am. Chem. Soc. 1984,**106**:7274
[8] Finke R G, Rapko B. Domaille P J. Organometallics. 1986, **5**:175
[9] Edlund D J, Saxton R J, Lyon D K. Organometallics. 1988, **7**:1692
[10] Finke R G, Lyon D K, Nomiya K. Inorg. Chem. 1990, **29**:1787
[11] Day V W, Klemperer W G, Yagasaki A. Chem. Lett. 1990,1267
[12] Akashi H, Isovw K, Qzawa Y. J. Cluster Sci. 1991, **2**:291
[13] Fuchs J, Pickard J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, **15**:374
[14] Siedle A R, Mamell C G, Roe A L. Inorg. Chem. 1987, **7**:208
[15] Siedle A R, Gleason R A, Newmark R P. Inorg. Chem. 1990,**29**:1667
[16] Siedle A R, Newmark R A. Organometallies. 1988, **7**:208
[17] Day V W, Fredrich M F, Thompson M R. J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**:3597

[18] Klemperer W G, Yagasani A. Chem. Lett. 1989, 2042
[19] Sethuraman P R, Pope M T. J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**:7665
[20] Knoth W H. J. Am. Chem. Soc. 1979, **101**:221
[21] Domaille P J, Knoth W H. Inorg. Chem. 1983, **22**:818
[22] Besecker C J, Klemperer W G. J. Am. Chem. Soc. 1980, **102**:7589
[23] Adams R S, Klemperer W G. J. Am. Chem. Soc. 1979, **101**:256
[24] Daran J C, Sala - pala J. J. Organomet. Chem. 1977, **131**:40
[25] Prout K, Daran J C. Acta Crys 1978, **B34**:3556
[26] Hayashi Y, Ozawa Y, Isobe K. Inorg. Chem. 1991, **30**:1025
[27] Umakoshi K, Isobe, K. J. Organomet. Chem. 1990, **395**:47
[28] Botto F, Sutin L. Adv. Organomet. Chem. 1988, **28**:339
[29] 刘本耀,冯安春,顾翼东．化学学报．1989, **47**:683
[30] 刘本耀,谢高阳,顾翼东．无机化学学报．1992, **8**(2):158
[31] 刘本耀,顾翼东．高等学校化学学报．1989, **10**(5):453
[32] Johnson G K. Diss. Abst. 1978, **38B**:4801
[33] Tézé A, Hervé G. J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, **39**:2151
[34] Strickland J. D. H. J. Am. Chem. Soc. 1952, **74**:862, 868, 872
[35] Massart R. Ann. Chim. 1968, **3**:507
[36] Robert F, Tézé A. Acta Cryst. 1980, **B36**:11
[37] Acerete R, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1982, **104**:5384
[38] Souchay P, Massaer R. Compt. Rend. 1961, **253**:1699
[39] Fruchart J, Souchay P. Compt. Rend. Acad. Sci. 1968, **3**:507
[40] Skerlak T. Bull. Soc. Chim. Rép. Populaire. Bosnie - Herzégovine. 1956, **5**:27
[41] Skerlak T. Stundric B. Chem. Abstr. 1962, **57**:5384c
[42] Biquard M, Souchay P. Bull. Soc. Chim. France. 1971, 437
[43] Contant R. Compt. Rend. Acad. Sci. 1968, **C267**:1479
[44] Souchay P, Contant R. Compt. Rend. Acad. Sci. 1967, **C265**:7236
[45] Canny J, Tézé R, Hérvé G. Inorg. Chem. 1986, **25**:2114
[46] Souchay P, Tézé A, Hervé G. Compt. Rend. Acad. Sci. 1972, **C275**:1013
[47] Tézé A, Hervé G. Inorg. Chem. 1977, **39**:999
[48] Contant R, Ciabrini J P. J. Chem. Res. 1977, (S):222
[49] 付国义,王恩波,郑汝骊．化学学报．1985, **43**(10): 948
[50] 瞿伦玉,龚剑．化学通报．1995, (6):126
[51] 瞿伦玉,龚剑,王富权．化学学报．1995, **53**(9):871
[52] 瞿伦玉,陈亚光,彭军．化学学报．1991, **49**(9):889
[53] 吴宪．J. Biol Chem. 1920, **43**:189
[54] Pope M T. NATO Adv Study Inst Ser. Ser. C, 58(Mixed - Valence Compd). 1980, **365** - 386.
[55] Mckean L. Inorg Chem. 1974, **13**:747
[56] 王恩波, 许林．化学通报．1992, **5**:5
[57] Fournier M. C. R. Acad. Sci., Ser. C. 1971, **272**:451
[58] Smith D P. Inorg. Chem. 1973, (3):685
[59] Che M, Fournier M, Launay J P. J. Chem. Phys. 1979, **71**:1954
[60] Flynn C M. Inorg. Chem. 1973, **7**:1626
[61] Launay J P. Doctoral. Paris: Universite Pierre et Marie Curie. 1974
[62] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. New York: Springer—Verlayg. 1983, 101.
[63] Jeannin Y, Launay J P, Sedjadi M A S. Inorg. Chem. 1980, **19**:2933
[64] Pope M T. Inorg. Chem. 1966, **5**:1249

[65] Herre G. Ann. Chim. 1971, **6**:337
[66] Massart R. Ann. Chim. 1969, **4**:441
[67] 王恩波,许林,黄如丹,胡长文,詹瑞云,刘雅言．中国科学．1991,(B辑)(11):1121
[68] Dahmen E A M F. Electroanalysis. Amsterdam: Elsevier. 1986. 120
[69] Eguch K, Seiyama T, Yamazoe N et al. J. Catal. 1988, **336**:111
[70] a)高爽．硕士论文,东北师大,长春,1992.
b) Wang Z P, Gao S, Xu L, Wang E B. Polyhedron. 1996, **15**(8):1385
[71] Pope M T, Papaconstantinou E. Inorg. Chem. 1967, **6**:1147
[72] Garvey J F, Pope M T. Inorg. Chem. 1978, **17**:1115
[73] 王恩波,韩福琴,王作屏,沈恩洪．化学学报．1991, **49**(11):1114
[74] Souchay P, Teze A. Compt. Rend. 1969, **268C**:804
[75] Te'ze' A, Souchay P. Rev. Chim. Miner. 1970, **7**:539
[76] a) 王恩波,任群翔,许林,沈恩鸿,王作屏．无机化学学报．1995, **11**(1):63
b) 王恩波,任群翔,王作屏,陆新红．无机化学学报．1993, **9**(1):65.
[77] Fruchart J M, Here G, Launay J P et al. J Inorg. Nucl. Chem. 1976, **38**:1627
[78] Altenau J J, Pope M T, Prados RA et al. Inorg. Chem. 1975, **14**:417
[79] Smith D D, Pope M T. Inorg. Chem. 1973, **12**:331
[80] 韩福琴．硕士论文．东北师大,长春,1988.
[81] a) 王恩波,许林,胡长文．科学通报．1991, **36**(20):1544
b) 王恩波,许林,王作屏．化学学报．1992, **5**(9):849
c) Wang Z P, Xu L. Wang E B. Chem. Res. Chim. Univ. 1995, **11**(2):98
[82] 王恩波,张澜萃．化学学报．1993, **51**(4):352
[83] Kozik M. J. Am. Chem. Soc. 1987, **109**:3157
[84] Müller B A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, **88**:29
[85] Termes S C, Pope M T. Inorg. Chem. 1978, **17**:500
[86] Termes S C. J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, **36**(8):1761
[87] Jφrgensen C K. Struct. Bonding. 1966, **1**:3
[88] So H, Pope M T. Inorg. Chem. 1972, **11**:1441
[89] a) Wang E B. Chin. Chem. Lett. 1995, **2**(11):877
b) Wang E B. Chin. Chem. Lett. 1995, **6**(12):1087
c) 王恩波,张澜萃,沈恩洪,王作屏．中国科学(B辑). 1992, **6**:673
d) Wang E B. Chin. Chem. Lett. 1991, **2**(10):803
e) 王恩波,张澜萃．高等学校化学学报．1992, **13**(8):1017
[90] Allen E A. J. Chem. Soc. 1963, 4647
[91] Sabat M. Inorg. Chim. Acta. 1973, **7**:365
[92] Varga G M. J, Papaconstantinou E, Pope M T. Inorg. Chem. 1970, **9**:662
[93] Kozik M. J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**:7697
[94] Dearmond K, Garrett BB, Gutowsky H S. J. Chem. Phys. 1965, **42**:1019
[95] Hush N S. Prog. Inorg. Chem. 1967, **8**:391
[96] Jeannin Y, Launay J P, Sanchez C, et al. Nouv. J. Chim. 1980, **4**:587
[97] Sanchez C. J. Am. Chem. Soc. 1982, **104**:3194
[98] So H, Flynn C M J, Pope M T. J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, **36**:329
[99] Sanchez C. J. Am. Chem. Soc. 1983, **105**:6817
[100] 郑汝骊,王恩波．化学通报．1984, **9**:12
[101] Varga G M. Inorg. Chem. 1970, **3**:662
[102] Pope M T, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 22
[103] Masayuk O. J. Phys. Chem. 1973, **77**:2896

[104] Mossoba M M, O'Connor C J, Pope M T et al. J. Am. Chem. Soc. 1980, **102**:6864
[105] 毛友钢．波谱学杂志．1987, **4**:325
[106] Kozik M, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1986, **108**:7627
[107] Kozik M, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1986, **108**:2748
[108] Kazanskii L P. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1978, **27**:238
[109] Rocchiceioli—Deltcheff C, Fournier M, Franch R et al. Inorg. Chem. 1983, **22**:207
[110] Mizuno N. J. Catal. 1983, **384**:83
[111] Buckley R I. Coord. Chem. Rev. 1985, **68**:190
[112] Feist. M, Molchanor r N, Kazaanskii L P. J. Inorg. Chem. 1980, **25**:401
[113] Barrows J N. J. Am. Chem. Soc. 1985, **107**:1771
[114] Chae H K, Klemperer W G, Loyo D E P. Inorg. Chem. 1992, **31**:3187
[115] Ishaque K M, Chen Q, Zubieta J. Inorg. Chem. 1993, **32**:2924
[116] Chen Q, Hill C L. Inorg. Chem. 1996, **35**: 2403
[117] a) 胡长文,贺庆林,王恩波．自然科学进展．1997, **7**:13;
b) Lehn J M. Agew Chem. Int. Ed. Engl. 1988, **27**:89
[118] U.S.P. 4454244
[119] Kwon T, Tsigdinos G A, Pinnavaia T J. J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**:3653
[120] Drezdzon M A. Inorg. Chem. 1988, **27**:4628
[121] Chibwe K, Jones. W. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 926
[122] Narita E, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 60
[123] Ulibarri M A, Labajos F M, Rives V et al. Inorg. Chem. 1994, **34**:2592
[124] Kooli F, Rives V, Ulibarri M A. Inorg. Chem. 1995, **34**: 1462
[125] 贺鹤鸣,蒋大振,孙铁．高等学校化学学报．1992, **13**:1463
[126] 胡长文,刘彦勇,王作屏,王恩波．中国科学(B辑). 1995, **25**:916
[127] Reichle W T. Chemtech. 1986, **16** (1):381
[128] Kwon T, Pinnavaia T J. Chem. Mater. 1989, (1):381
[129] Twu J, Dutta P K. J. Phy. Chem. 1989, **93**:7863
[130] Dutta P K, Puri M. J. Phy. Chem. 1989, **93**:7863
[131] Kwon T, Pinnavaia T J. J. Mol. Catal. 1992, **74**:23
[132] Hu C W, He Q L, Zhang Y H, Wang E B. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996, (2):121
[133] 胡长文,贺庆林,张旭,王恩波．自然科学进展．1997, in press
[134] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W et al. Pure Appl. Chem. 1985, **57**:603
[135] Xu L, Hu C W, Wang E B. J. Nat. Gas Chem. 1997, **6**(2):115
[136] Hu C W, He Q L, Zhang Y H, Wang E B. Chin. Chem. Lett. 1995, **6**(7):609
[137] 胡长文,贺庆林,唐天地,王恩波．物理化学学报．1995, **11**(3):193
[138] 胡长文,贺庆林,王恩波．无机化学学报．1995, **11**(3):327
[139] 张继余,余新武,张淑云,王恩波．高等学校化学学报．1995, **16**(12):1844
[140] Zhang J Y, Yu X W, Zhang S Y, Wang E B. Chem. Res. Chin. Univ. 1995, **11**(4):354
[141] 贺鹤鸣,孙铁,蒋大振等．高等学校化学学报．1994, **14**(10):1349
[142] 贺庆林,高静,胡长文,王恩波．科学通报．1997, **3**:288
[143] 胡长文,贺庆林,张云峰,王恩波．分子催化．1996, **10**(1):67
[144] Hu C W, Zhang X, He Q L, Wang E B. Trans. Met. Chem. 1997, **22**:197
[145] Narita E, Kaviratna P, Pinnavaia T J. Chem. Letter. 1991, 805
[146] 刘继广,矫庆泽,张鹏等．高等学校化学学报．1994, **15**(2):275
[147] 贺鹤鸣,孙铁,吕慧娟等．高等学校化学学报．1994, **15**(5):642
[148] 贺鹤鸣,矫庆泽,郭金福等．化学通报．1994, **7**:47
[149] 徐征,吴赵,贺鹤鸣等．科学通报．1994, **39**(3):1392

[150] 徐征,贺鹤鸣,蒋大振. 物理化学学报. 1994, **10**(1):6
[151] 郭军,孙铁,沈剑平等. 高等学校化学学报. 1996, **16**(3):237
[152] 郭军,孙铁,沈剑平等. 高等学校化学学报. 1995, **16**(3):346
[153] 胡长文,刘彦勇,贺庆林,王恩波. 催化学报. 1996, **17**(3):237
[154] Hu C W, Hashimoto M, Okuhara T et al. J. Catal. 1993, **143**:437
[155] 胡长文,西村彻,奥原敏夫等. 石油学会志. 1993, **36**:386
[156] 胡长文,刘彦勇,王作屏,王恩波. 化学学报. 1997, **55**:49
[157] 余新武,张继余,张淑云,王恩波. 分子催化. 1996, **10**(2):142
[158] 余新武,张淑云,张继余,王恩波. 应用化学. 1996, **13**(4):17
[159] 张继余,余新武,张淑云,王恩波. 1995, 9(4):241
[160] Kwon T, Pinnavaia T J. J. Mol. Catal. 1992, **74**:23
[161] Hu C W, He Q L, Zhang Y H, Wang E B. Catal. Today. 1996, **30**:141
[162] 张旭. 东北师大硕士学位论文. 1997
[163] Pinnavaia T J, WO Patent, 91/18667, 1991, 1-13
[164] Schmidt J A, Hilinsni E F, Bouchard D A. Chem. Phys. Lett. 1987, **138**(4):346
[165] Attanasio D, Bonamico M, Fares V. J. Chem. Soc. Dolton Trans. 1990, **11**:3221
[166] Ouahab L, Bencharif M, Grangiean D. C R. Acad. Sci. Paris, Serie Ⅱ. 1988, **307**:749
[167] Triki S, Ouahab L, Padou J, J.C.S. Chem. Commun. 1989, **18**:1373
[168] Davidson A, Boubekeur K, Penicaud A. J.C.S. Chem. Commun. 1989, **18**:1373
[169] Bellitto C, Attamasio D, Bonamico M. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.1990, **173**:143
[170] Attanasio D, Bellitto C, Bonamico M. Gazz, Chim. Ital. 1991, **121**(3):155
[171] Triki S, Ouahab L, Grandjean D. Acta Cryst. 1991, **C47**:645
[172] Ouahab L, Grandjean D, Bencharif M. Acta Cryst. 1991, **C47**:2670
[173] Mhanni A, Ouahab L, Pena O. Synth. Met. 1991, **41**:1703
[174] Ouahab L, Bencharif M, Mhanni A. Chem. Mater. 1992, 4(3):666
[175] Triki S, Ouahab L, Grandjean D. Acta Cryst. 1993, **C49**:132
[176] Gomez - Garcia C J. Coronado E, Triki S. Synth. Met. 1993, **55-57**:1787
[177] Triki S, Ouahab L, Grandjean D. Synth. Met. 1993, **55-57**:2028
[178] Triki S, Ouahab L, Fabre J M. Acta Cryst. 1994, **C50**:219
[179] Gomez - Garcia C J, Ouahab L, Gimenez - Saiz C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, **33**(2):223
[180] Bellitto C, Bonamico M, Fares V. Chem. Mater. 1995, **7**(8):1475
[181] Gomez - Garcia C J, Gimenez - Saiz C, Triki S. Inorg. Chem. 1995, **34**(16):4139
[182] Galan - Macaros J R, Gimenez - Saiz C, Triki S. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, **34**(13/14):1460
[183] Coronado E, Galan - Mascaros J R, Gimenez - Saiz. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. 1995, Sect A:274, 745
[184] Gomlz - Garcia C J, Borras - Almenar J J. Synth. Met. 1993, **56**:2023
[185] Wang E B, Zhou Y S. Trans. Met. Chem. 1996, **21**:447
[186] 彭军,王恩波. 东北师大学报. 1996, 4:47
[187] 牛景阳,王敬平,马立青,游效曾. 科学通报. 1996, **41**(4):328
[188] Niu J Y, You X Z, Duan C Y. Inorg. Chem. 1996, **35**(4):4211
[189] 贝利多 C, 彭军,王恩波. 东北师大学报. 1996, **3**:36
[190] Fischer L, Ricard I, Weiss R. J. Am. Chem. Soc. 1976, **98**:3050
[191] Robert F, Leyrie M, Hervé G. Inorg. Chem. 1980, **19**:1746
[192] Alizadeh M H, Harmalker S P, Jeannin Y. J.Am. Chem. Soc. 1995, **107**:2662
[193] Contant R, Teze A. Inorg, Chem. 1985, **24**:4610
[194] Liu J F, Liu S X, Qu L Y. Trans. Met. Chem. 1992, **17**:311
[195] Liu J F, Liu S X. Qu L Y. Trans. Met. Chem. 1992, **17**:314
[196] 刘景福,郭军,李金昶. 高等学校化学学报. 1992, **13**:1352

[197] 刘术侠．东北师大硕士学位论文．1990. 6
[198] Hervé G, Tézé A. Inorg. Synth. 1990, **27**:120
[199] 刘术侠,李白涛,王恩波等．科学通报．1997, in press
[200] Leyrie M, Marzin - Frere T et al. C. R. Acad. Sci. Ser. C. 1975, **281**:933
[201] 郭军．东北师大硕士学位论文．1990
[202] Evans J, Pillinger M, Zhang J. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996, **14**:2963

4. 多酸化合物的药物化学

在生物、医学和药学领域，人们很早就知道杂多化合物能使生物碱沉淀、使蛋白质凝聚。在药物的分离、鉴定、化学毒物的毒理学研究、法医学鉴定以及生物材料的分析中，杂多化合物广泛用作沉淀剂、氧化剂和显色剂。例如，用钨硅酸和钨磷酸可分析阿托品、氨基比林、奎宁、普鲁卡因和可卡因等；利用薄层色谱法检出类固醇时需用钼磷杂多酸乙醇溶液；通过生成钼磷杂多酸分析鉴定水果、蔬菜、植物和食品中的含磷杀虫剂；利用杂多蓝的生成可测定血、尿、生物体液中的硅、磷、砷、尿酸等等[1]。近年来，人们又将杂多化合物用于多肽链、蛋白质、酶催化和光合作用的生物研究中[2,3]。但是，70年代以来最令人瞩目的则是多金属氧酸盐药物化学的进展。它的重要应用价值和良好开发前景，吸引了化学、生物、医学等领域的众多学者，使多金属氧酸盐的药物化学迅速成为多酸化学研究的一个重要分支。

1971年，法国科学家最先报道了杂多阴离子［$SiW_{12}O_{40}$］$^{4-}$的抗病毒活性[4]，之后陆续发现［$BW_{12}O_{40}$］$^{4-}$，［$P_2W_{18}O_{62}$］$^{6-}$，［$As_2W_{18}O_{62}$］$^{6-}$等杂多阴离子在体内体外实验条件下均表现出抗病毒活性[5]。特别是［$NaSb_9W_{21}O_{86}$］$^{18-}$，具有抑制鼠的白血病毒和肉瘤病毒以及抑制DNA和RNA病毒聚合酶的作用[6]。作为一个广谱抗病毒剂，$(NH_4)_{17}Na$［$NaSb_9W_{21}O_{86}$］(HPA-23）是本领域研究史上的最为重要的化合物。从70年代以来，人们对它进行了大量的抗各种病毒的实验，同时又合成了一些与其结构相似的化合物，如［$KSb_9W_{21}O_{86}$］$^{18-}$（HPA-46），［$NaSb_9W_{21}O_{86}$（Fe（$H_2O)_2O)_3$］$^{14-}$（HPA-51）等，测试它们的抗病毒活性。研究表明，HPA-23对许多病毒及DNA、RNA聚合酶有抑制作用。1985年，法国学者发现HPA-23具有抑制艾滋病毒逆转录酶的作用[7]。由于抗艾滋病的药物很少，所以HPA-23很快在法国和美国被应用于临床[8]，遗憾的是没有收到治疗效果。尽管如此，HPA-23仍是一个典型的广谱抗病毒剂，后来研究的多金属氧酸盐抗艾滋病疗效和毒性均与其进行比较。从70年代初至80年代中后期，法国在此领域研究中居领先地位，代表人物有J.C.Chermann，G.Hérvé，F.Bussereau等。此外，英、美、德等国也进行了若干研究工作。

1988年HPA-23抗艾滋病临床失败之后，同年日本的Yamase等发现同多钼酸盐三水合七钼酸六异丙基铵［NH_3Pr^i］$_6$［Mo_7O_{24}］·$3H_2O$（PM-8）具有抗肿瘤活性[10]。1990年，Yamase等又发现了［$PTi_2W_{10}O_{40}$］$^{3-}$（PM-19）具有抗艾滋病毒活性[11]，从而掀起了研究多金属氧酸盐的新高潮。日本、美国、英国、中国、澳大利亚等国开展了大量的研究工作。1991年，Inouge Yamase等报道了第一例具有抗艾滋病毒活性的杂多钼酸盐［NH_4］$_{12}H_2$［Eu_4（MoO_4）（$H_2O)_{16}$（Mo_7O_{24}）］·$13H_2O$（PM-104）[12]。在此之前，人们认为钨系杂多化合物具有抗肿瘤抗病毒活性，而钼系杂多化合物只有抗肿瘤活性基本没有抗病毒活性。Yamase等的出色工作，使日本在这一领域的研究超过了法国而居于领先地位。

多金属氧酸盐药物化学的研究在1988年以后进入了一个新时期。在此之前，研究工作主要集中在HPA-23等少数几个化合物上，研究它们对多种病毒的抑制，有一定的盲目性。1988年以后，研究工作比较系统化。人们用不同系列不同结构的多金属氧酸盐，对某一特

定的病毒或肿瘤进行测试和筛选，力图找到比较理想的药物。到目前为止，已发现的具有抗艾滋病毒的多金属氧酸盐就达50种以上，几乎涉及了多金属氧酸盐的所有系列。除抗艾滋病毒外，抗肿瘤，抗风湿，抗其他一些病毒的研究也有不同程度的进展。但是，关于机理的研究目前尚不成熟。早期曾认为，艾滋病毒的复制必需逆转录酶，HPA-23 抑制逆转录酶，因此可以治疗艾滋病，但临床应用失败。近期有人认为，PM-19 通过吸附在艾滋病毒表面或穿透它抑制病毒的复制[13]，但未得到证实。对于 PM-8 的抗肿瘤作用，Yamase 提出了一个氧化还原机理[10]，也有待证实。对于抗风湿和抗其他病毒，目前尚无可行机理提出，只是猜测多金属氧酸盐干扰了病毒的功能，尤其是繁殖功能[14]。

多金属氧酸盐的生物活性主要包括以下几个方面：对酶功能的高选择抑制，体内体外的抗肿瘤活性，抗病毒活性以及抗艾滋病毒活性。

4.1 抗艾滋病毒

艾滋病是获得性免疫缺陷综合症的略称，由病名（Acquired Immune Deficiency Syndrome）英文缩写艾滋音译而来。1981 年美国首先报道了此病，以后流行病区不断扩大，现已遍及全世界。艾滋病毒一旦侵入人体，就会破坏人体免疫系统，使人的免疫能力降低甚至彻底丧失，导致消瘦，淋巴结肿大，皮肤粘膜出血，继发感染和继发肿瘤等严重疾病。由于其蔓延迅速，死亡率高，目前尚无有效治疗方法，故被称之为“超级癌症”，“人类的新瘟疫”，寻找治疗艾滋病的有效方法，已成为一个世界性的攻关课题。

逆转录病毒被认为是艾滋病的致病原因。导致艾滋病的 LAV 病毒，HTLV-Ⅰ（人体淋巴细胞病毒），HTLV-Ⅱ，HTLV-Ⅳ，HIV（人体免疫缺陷症病毒）病毒都属于这种逆转录病毒。一般的抗病毒药物，在杀死病毒的同时，大量杀伤正常细胞，难以收到良好的疗效。逆转录病毒在复制时，必需逆转录酶，而正常细胞即宿主细胞则不需要它。因此，逆转录酶是人们攻克艾滋病毒的一个靶子。抑制或干扰逆转录酶，控制住艾滋病毒的复制，就可以控制住艾滋病。

4.1.1 HPA-23

HPA-23 即 $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]$，其阴离子早期曾被认为是 $[Sb_2W_5O_{20}]^{4-}$[15]，后经超速离心法证实为一低聚物[16]。结构测定表明，铵盐的阴离子结构为 $[Na(Sb_3O_7)_2(SbW_7O_{24})_3]^{18-}$，如图 3-77 所示[17]。两个 $[Sb_3O_7]^{5-}$ 和三个 $[SbW_7O_{24}]^{11-}$ 基团通过共用氧原子，以三角形配置方式，构成整体对称为 C_{3h} 的穴状阴离子。Na 原子在结构中心占据了氧原子形成的双冠三棱柱位置，并且可以被其他碱金属或碱土金属阳离子取代。

70 年代初，法国学者发现了 HPA-23 对某些病毒和 DNA、RNA 聚合酶的抑制作用。1977 年，Ablashi 等较为系统地研究了 HPA-23 的抗病毒活性，发现 HPA-23 不仅能够抑制 DNA 聚合酶，而且对鼠和禽类病毒的逆转录酶有抑制作用[18]。1985 年，Dormont 等发现 HPA-23 对艾滋病毒的逆转录酶有抑制作用[7]。

表 4-1 是有关的实验结果。HPA-23 对猿艾滋病毒（S 艾滋）的逆转录酶半数抑制量 ID_{50} 是 $1.1\mu g \cdot mL^{-1}$，浓度为 $25\mu g \cdot mL^{-1}$ 即全部抑制。对 LAV 病毒的逆转录酶，ID_{50} 为 $30\mu g \cdot mL^{-1}$，浓度达 $60\mu g \cdot mL^{-1}$ 时抑制率为 100%。表中还列出了 HPA-23 对提纯的 LAV 逆转录酶的抑制情况。据推测，HPA-23 抑制病毒的机理，可能与抑制其它病毒（如鼠的白血、肉瘤病毒等）的 DNA 聚合酶一样，是竞争性可逆的抑制。HPA-23 对底物与酶形成的配合物的作用，可能发生在底物的键联位置。

表 4-1 HPA-23 对 S 艾滋和 LAV 病毒逆转录酶的抑制

病 毒	抑制剂浓度 $\mu g \cdot mL^{-1}$	掺合（PM）	抑制率 %	半数抑制量 ID_{50} $\mu g \cdot mL^{-1}$
SAIDS	0	0.43	0	1.1
	0.5	0.34	21	
	1	0.28	35	
	2.5	0.09	80	
	5	0.024	94.5	
	10	0.0025	99.5	
	25	0	100	
LAV	0	0.13	0	30.5
	10	0.127	2.4	
	25	0.013	18.6	
	50	0.098	84.8	
	60	0	100	
LAV	0	0.11	0	11
纯化的 RT	0.5	0.105	4.5	
	1	0.101	8.2	
	5	0.073	33.6	
	10	0.062	43.6	
	20	0.042	61.8	
	30	0.032	70.2	
	60	0.007	94	
	100	0	100	

注：在反应混合物（50μl）中，含有 50m mol·L^{-1} Tris（pH7.9）、5m mol·L^{-1} $MgCl_2$、2m mol·L^{-1}二硫苏糖醇、0.01% Triton-X 100、0.05 OD/mL poly. V. 0.05 OD/mL oligo-d $T_{12\text{-}18}$、200pM ^3H-TTP（25 CI/m mol·L^{-1}）。

Dormont 等的这一发现，使 HPA-23 有可能成为治疗艾滋病的药物，立即引起了世人的注意。然而，在各国科学家对 HPA-23 治疗艾滋病的可能性及可行性进行仔细研究和论证后，发现效果并不理想。1986 年，美国 Jan Balzerini 等的研究表明，HPA-23 对 ATH8 细胞的 HTLV-Ⅲ/LAV 感染无效，对 HTLV-Ⅲ/LAV 在 H9 细胞中的复制仅有微弱的抑制作用[19]。但由于治疗艾滋病的有效药物极少，HPA-23 很快被用于临床。1988 年，美国报道了 HPA-23 对艾滋病的临床治疗效果[9]。对 69 名病人进行了 8 周治疗。每周给药 5 次，静脉注射 HPA-23，药量分别为 0.25mg·kg^{-1}，0.5mg·kg^{-1}，1.0mg·kg^{-1}，2.0mg·kg^{-1}。26 名病人在治疗过程中因副作用或其他原因停止治疗。在 8 周的治疗过程中，病人的病情没有改善，当给药剂量超过 1.0mg·kg^{-1}时，就会引起明显的毒副作用。至此，HPA-23 治疗艾滋病的努力归于失败。失败的具体原因目前还不清楚，可能是抗艾滋病毒的活性不够强，而且毒性较大，不适合作抗艾滋病药物。

4.1.2 PM-19

PM-19 的分子式为 K_7［$PTi_2W_{10}O_{40}$］·$6H_2O$，它可以看作是 Keggin 结构的杂多阴离子［$PW_{12}O_{40}$］$^{3-}$中的两个钨被两个 Ti^{4+} 取代所得到的衍生物。PM-19 的 ^{183}W 核磁共振谱表明，两个钛原子在 Keggin 结构中是 C_2 对称的[20]。

1990 年，Yamase 等研究了十几种多金属氧酸盐的抗肿瘤抗艾滋病毒活性，如 PM-19，$[BW_{12}O_{40}]^{5-}$(PM-1)，$[SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$(PM-43)，$[P_2CoW_{17}O_{62}]^{10-}$(PM-29)，$[Eu(SiW_{11}O_{39})_2]^{13-}$(PM-48)等等。结果表明，PM-19 具有较强的抗 HIV 病毒能力和较低的毒性[11]。他采用间接的免疫荧光技术（IF）测定病毒抗体，由 IF-阳性细胞数目反映 HIV 病毒被抑制的程度，并与 HPA-23 进行了对比。结果如图 4-1 所示。当浓度为 3.13μg·mL⁻¹时，PM-19 就显示对病毒的

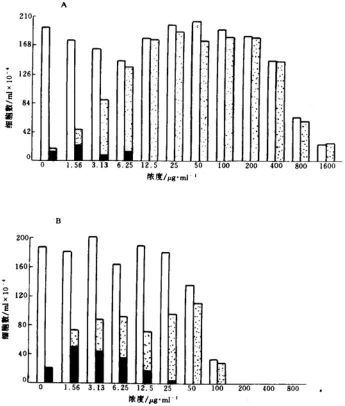


图 4-1 PM-19 与 HPA-23 抗 HIV 病毒作用的比较

□—未感染的 MT-4 细胞对照实验；

▒—HIV 感染的 MT-4 细胞；

■—HIV 感染的 MT-4 细胞中的 IF-阳性细胞；

A—PM-19； B—HPA-23

抑制作用，而且浓度达到 200μg·mL⁻¹时，依然没有毒性。浓度为 12.5μg·mL⁻¹时，IF-阳性细胞数为零，可以认为这是 PM-19 在 MT-4 细胞中完全抑制艾滋病毒的浓度。对于 HPA-23，它在对 MT-4 细胞产生部分毒性的浓度下，才显示出抗 HIV 感染的效果。HPA-23 与 PM-19 抗病毒作用在许多方面有相似之处，例如二者都能抑制一些 DNA 病毒，也都能抑制艾滋病毒的逆转录酶。不同的是，HPA-23 不能抑制艾滋病毒的复制，而 PM-19 则是第一个在体外抑制 HIV 复制的多金属氧酸盐。

4.1.3 PM-104

自发现 PM-19 抗艾滋病毒活性以后，多金属氧酸盐药物化学的研究十分活跃。人们对大量的多金属氧酸盐进行了测试和研究。1991 年，Inouye 等通过对各种多钼酸盐的筛选，报道了首例具有抗 HIV 病毒活性的杂多钼酸盐——PM-104[12]。长期以来，人们发现了许多杂多钨酸盐的抗病毒作用，但一直未发现杂多钼酸盐的抗病毒活性。PM-104 的发现，开辟了一个广阔的新领域，对多金属氧酸盐的药物化学研究具有十分重要的意义。

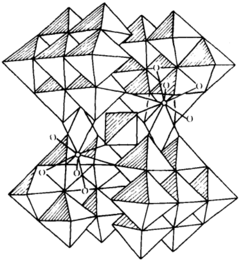


图 4-2　PM-104 阴离子结构

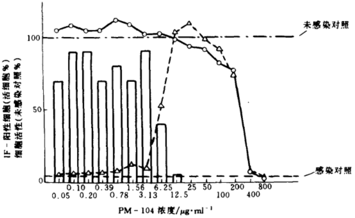
PM-104 是一结构独特的庞大的杂多钼酸盐，分子式为$(NH_4)_{12}H_2[Eu_4Mo_{29}O_{100}(H_2O)_{16}]\cdot 13H_2O$，也可写作$(NH_4)_{12}H_2[Eu_4(MoO_4)(H_2O)_{16}(Mo_7O_{24})_4]\cdot 13H_2O$，分子量 5731，其结构如图 4-2 所示[21]。阴离子的核心$[Eu_4(MoO_4)(H_2O)_{16}]^{10+}$被四个$[Mo_7O_{24}]^{6-}$基团配位，构成整体的 D_{2d}点群对称性。每个 Eu^{3+} 与氧原子九配位，其中 MoO_4 基团提供一个氧，一个 Mo_7O_{24}基团提供两个氧，另外的 Mo_7O_{24}基团提供两个氧，四个水合配体提供四个氧。

PM-104 的抗病毒实验，是用感染了 HIV-1 病毒的 MT-4 细胞在体外进行的，用间接的免疫荧光法(IF)检定病毒抗原。感染六天后测定细胞活性和 IF-阳性细胞，结果如图 4-3 所示。当 PM-104 浓度为 6.25μg·mL^{-1}时，尚无明显毒性。图中列出了 AZT 与之对比，AZT 是目前多数国家官方许可的治疗艾滋病药物。由 TI_{50}值来看，AZT 比 PM-104 效果好得多(TI_{50}:半数胞毒浓度/半数有效浓度)。但是，除严重的副作用外，病人用 AZT 治疗六个月以上即产生抗药性[22]，因此，寻找非核苷类抗艾滋病毒药物是十分必要的，而 PM-104 则提供了一类多金属氧酸盐化合物，它们的抗艾滋病毒活性尚有待于评价和进一步深入研究。

4.1.4 其他多金属氧酸盐

90 年代以来，日、美、英、澳等国学者对多金属氧酸盐的抗艾滋病毒活性进行了大量的筛选测试[11,13,23~26]。到目前为止，已发现具有抗艾滋病毒活性的多金属氧酸盐已有几个系列，超过 50 种化合物。表 4-2 综合了文献中报道的体外抗 HIV 病毒的测试结果。根据化合物的抗 HIV 病毒的能力，可分为较好、一般、较差、无效四类。由于各种文献对抗 HIV 病毒作用的衡量标准不尽相同，而且即使测量标准相同，实验结果也会有出入，对参考化合物 HPA-23 和 AZT 的抗艾滋病毒能力的评价也有很大差别。因此这种分类是很粗略的，旨在为读者提供一研究工作的概貌。

由表 4-2 所列化合物可以看出，Keggin 结构的效果要好于 Dawson 结构的。除 PM-104 外，具有抗 HIV 病毒活性的都是含钨的化合物。多金属氧酸盐的抗 HIV 病毒活性主要由阴离子决定，但反荷离子有时也有较大影响。值得一提的是，近期研究的这些化合物，毒性都明显小于 HPA-23 和 AZT，显示了良好的前景。



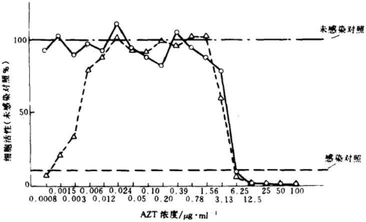


图 4-3 PM-104 和 AZT 对 MT-4 细胞中 HIV-1 病毒的作用

○—未感染病毒的细胞；△—感染病毒的细胞

□—IF-阳性细胞

表 4-2 多金属氧酸盐对 HIV 病毒的作用

结构类型	化合物	抗 HIV 病毒效果
同多酸	$K_6[W_7O_{24}]\cdot 8H_2O$	无效
	$[NH_4]_4[W_{10}O_{32}]$	一般
	$(Me_4M_4)[W_{10}O_{32}]$	一般
三缺位 Keggin 结构(1:9 系列)	α-$Na_3H_6[PMo_9O_{34}]\cdot 13H_2O$	无效
	A-β-$Na_9[SiW_9O_{34}H]\cdot 23H_2O$	一般
	α-$Na_{10}[SiW_9O_{34}]\cdot 18H_2O$	较好
单缺位 Keggin 结构(1:11 系列)	α-$K_7[PW_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	无效
	$K_7[PW_9Mo_2O_{39}]\cdot 19H_2O$	较差

续表

结构类型	化合物	抗HIV病毒效果
Keggin结构及其取代型衍生物(1:12系列)	$K_5[BW_{12}O_{40}]\cdot 15H_2O$	一般
	$Na_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$	无效
	α-和β-$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	较差
	α-和β-$H_5[BW_{12}O_{40}]$	较差
	α-$H_3[PW_{12}O_{40}]$	较好
	α-$(NH_4)_nH_{4-n}[SiW_{12}O_{40}]$	一般
	α-$(NH_4)_nH_{5-n}[BW_{12}O_{40}]$	一般
	α-$K_5[BW_{12}O_{40}]$	较差
	$(NH_4)_5[BW_{12}O_{40}]$	较好
	$Na_5[BW_{12}O_{40}]$	较好
	$(HisH^+)_nH_{5-n}[BW_{12}O_{40}]$	较好
	$(LysH^+)_nH_{5-n}[BW_{12}O_{40}]$	一般
	$(ArgH^+)_nH_{5-n}[BW_{12}O_{40}]$	较差
	$(HisH^+)_nH_{4-n}[SiW_{12}O_{40}]$	较差
	$(LysH^+)_nH_{4-n}[SiW_{12}O_{40}]$	一般
	$(ArgH^+)_nH_{4-n}[SiW_{12}O_{40}]$	一般
	$Na_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$	无效
	$K_3[PMo_9W_3O_{40}]\cdot 5H_2O$	无效
	$K_3[PMo_3W_9O_{40}]\cdot 5H_2O$	较差
	$(NH_4)_6H[PZnMo_{11}O_{40}]\cdot 25H_2O$	无效
	$K_9[BTi_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_7[PGe_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_7[PSe_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	无效
	$K_7[PSi_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_7[PTe_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	毒性大
	$K_7[PTi_2W_{10}O_{40}]\cdot 6H_2O$	较好
	$K_7[PV_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_7[SiTi_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_6[BVW_{11}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_7[BVW_{11}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[PTiW_{11}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[PVW_{11}O_{40}]\cdot 6H_2O$	一般
	$(Me_4N)_7[PTi_2W_{10}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[SiAl(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[SiCo(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[SiSr(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_5[SiCu(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_5[SiFe(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot 14H_2O$	较好
	$K_5[SiMg(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_6[SiMn(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_5[SiNi(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_5[SiVW_{11}O_{40}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_5[SiZn(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_5[BPt(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$K_6[BRh(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot 14H_2O$	一般
	$K_5[PCu(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_6[SiCo(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较差
	$K_7[BCo(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较差

续表

结构类型	化合物	抗 HIV 病毒效果
Keggin 结构及其取代型衍生物(1:12 系列)	$K_5[PNi(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot 14H_2O$	无效
	$K_5[SiGa(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_6[BGa(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$(C_5H_5NH^+)_6[SiCo(C_5H_5N)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$(C_6H_{11}NH_3^+)_6[SiCo(C_6H_{11}NH_2)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	一般
	$[(CH_3)_3NH^+]_5[SiSn(CH_3)W_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较差
	$K_4[CpTiPW_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较好
	$[N(n\text{-}C_4H_9)_4]_4[CpTiPW_{11}O_{39}]\cdot nH_2O$	较差
类Keggin 结构的稀土取代衍生物(双 1:11 系列)	$K_{13}[Eu(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot 3H_2O$	一般
	$K_{13}[Ce(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot 26H_2O$	较好
Dawson 结构及其取代衍生物(2:18 系列)	$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	较差
	$H_6[P_2W_{18}O_{62}]$	较差
	$\alpha\text{-}(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}]$	一般
	$K_8[P_2Co(H_2O)W_{17}O_{61}]\cdot 18H_2O$	一般
	$[P_2CoW_{17}O_{62}]^{10-}$	较好
	$[P_2MnW_{17}O_{62}H_2]^{8-}$	一般
	$K_7[CpTiP_2W_{17}O_{61}]\cdot nH_2O$	一般
	$Li_7[CpTiP_2W_{17}O_{61}]\cdot nH_2O$	较差
	$Na_7[CpTiP_2W_{17}O_{61}]\cdot nH_2O$	一般
	$(NHMe_3)_7[CpTiP_2W_{17}O_{61}]\cdot nH_2O$	一般
	$(NH_4)_7[CpTiP_2W_{17}O_{61}]\cdot nH_2O$	一般
其他结构类型	$K_{18}[KSb_9W_{21}O_{86}]\cdot nH_2O$	无效
	$(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]\cdot 14H_2O$	无效
	$(NH_4)_{18}[(NH_4)Sb_9W_{21}O_{86}]\cdot nH_2O$	无效
	$K_{27}[KAs_4W_{40}O_{140}]\cdot nH_2O$	较差
	$K_{13}H_3[Eu_3(H_2O)_3W_{24}O_{87}]\cdot 25.5H_2O$	无效
	$(NH_4)_{12}H_2[Eu_4(MoO_4)(H_2O)_{16}(Mo_7O_{24})_4]\cdot 13H_2O$	较好
	$K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot 22H_2O$	较好
	$Li_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Na_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$(NH_4)_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$[NH(C_2H_5)_3]_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$Rb_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$Cs_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$Ca_5[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$K_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot 22H_2O$	较差
	$Cs_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$Li_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Rb_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$Na_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$(NH_4)_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较好
	$[NH_3(C_2H_5)]_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$(18\text{-}C_6K)_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Ca_5[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$[NH_4(CH_3)_3]_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$K_{10}[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Li_{10}[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般

续表

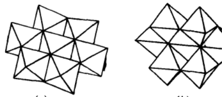
结构类型	化介物	抗 HIV 病毒效果
其他结构类型	$Na_{10}[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$(NH_4)_{10}[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$(NH_4)_{16}[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$(NH_4)_{16}[Co_9P_5W_{27}O_{119}H_{17}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_{16}[Co_9P_5W_{27}O_{119}H_{17}]\cdot nH_2O$	一般
	$K_{10}[(FeOK)_4(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Li_{10}[(FeOLi)_4(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$Na_{10}[(FeOLi)_4(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较好
	$(NH_4Me_3)_{10}[(FeO(NHMe_3))(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差
	$(NH_4)_{10}[(FeONH_4)_4(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	一般
	$(NH_4Me_3)_{10}[(FeO(NHMe_3))_4(PW_9O_{34})_2]\cdot nH_2O$	较差

4.2 抗 肿 瘤

最早提出多金属氧酸盐具有抗肿瘤作用，是 1974 年法国的 Jasmin 等对 HPA-23 抑制由病毒诱发的肿瘤，如抑制鼠的白血病和肉瘤病毒的研究[16]。1980 年，匈牙利的 Jozsef 在一个抗癌专利的药方中首次使用了$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 6H_2O$[27]。1988 年之后，日本的 Yamase 等发表了一系列论文，对$(NH_3Pr^i)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 3H_2O$ (PM-8)的抗肿瘤作用进行了深入研究[10,28,29]。到目前为止，抗肿瘤的多金属氧酸盐主要有同多钼酸盐（PM-8）和结构为 1:6，1:10，1:13 系列的化合物，主要工作是日本的 Yamase 所作[30~34]，其中对 PM-8 抗肿瘤作用及其机理研究的较为深入。

4.2.1 PM-8

同多钼酸盐 PM-8，即$(NH_3Pr^i)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 3H_2O$ 具有 Lindqvist 结构[35]，如图 4-4 所示。同多阴离子 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 由 7 个 MoO_6 八面体共边相连，形成一种不同于 Anderson 结构（如 $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$）[36]的弯曲结构，具有近似的 C_{2V} 对称性。



(a)　　　　(b)

图 4-4　$[M_7O_{24}]^{6-}$阴离子的结构
(a) $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$（Anderson 结构）；
(b) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$（Lindqvist 结构）

PM-8 对于 Meth-A 肉瘤，MM-46 腺癌，OAT 肺癌，Co-4 结肠癌，MX-1 胸癌等均有抑制作用。例如，PM-8 对鼠的 Meth-A 肉瘤（甲基胆蒽诱发瘤）和 MM-46 腺癌的抑瘤率达 80%，对移植于裸鼠的人的胸癌抑瘤率达 73%[10]，药效可与现行临床抗癌药物相媲美。

1. 动物体内的肿瘤移植实验

通过皮下移植或腹膜移植的方法，将 Meth-A 肉瘤细胞或 MM-46 腺癌细胞移植于 BALB/C 雌鼠或 C3H/He 鼠，肿瘤移植后第 1-9 天每天腹膜注射不同剂量的 PM-8。药物的抗肿瘤活性用生存期延长率 ILS（%）和肿瘤质量抑制率 TWI（%）来表示，若鼠的体重不减小，说明无毒性或毒性允许，实验结果如表 4-3 所示。

表 4-3 PM-8对Meth-A肉瘤和MM-46腺癌的作用

实验号	肿瘤移植方式	化合物	剂量 mg/kg/天	第14天体重变化，g	第14天TWI/%	ILS
Meth-A						
1	S. C.	对照		(+) 3.2		
		PM-8	100	(+) 2.5	83****①	63****
			50	(+) 1.7	38****	32***
		ACNU	5	(+) 1.6	57****	38****
2	S.C.	对照		(+) 2.5		
		PM-8	200	(+) 2.2	64****	61****
		5-FU	68②	(+) 0.4	52***	37**
3	S.C.	对照		(+) 2.6		
		PM-8	250	(+) 0.8	44*	69****
		5-FU	20	(−) 2.5	80****	19
		ACNU	10	(−) 1.1	99****	47****
4	S.C.	对照		(+) 2.8		
		$[NH_3Pr^i]Cl$	100	(+) 1.7	14	19
		$[NH_4]_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$	100	(+) 1.2	31****	33****
		$K_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$	100	(+) 0.2	50****	58****
		PM-8	50	(+) 1.7	38****	32****
		PM-17	25	(−) 2.2	45****	34****
5	I.P.	对照		(+) 5.6		
		PM-8	200	(+) 4.3		44***
			100	(+) 3.9		48****
			50	(+) 2.0		111****
		PM-17	100③ (I.P X 3)	(−) 2.2		127****
			50 (I.P. X 7)	(−) 4.9		216****④
MM-46						
6	S.C.	对照		(+) 2.4		
		PM-8	200	(+) 1.8	58****	111****
			100	(+) 2.0	80****	167****
			50	(+) 1.8	59****	121****

① 与对照组的显著性差别（$^*P<0.05$，$^{**}P<0.02$，$^{***}P<0.01$，$^{****}P<0.001$）。

② 在第1，5，9天口服5-FU。

③ 注射药物后第4天和第8天每组11只鼠中2只死亡。

④ 每组11只鼠中有2只在肿瘤移植后存活60天以上，且肿瘤消失。

由表4-3的实验结果可以看出，PM-8具有显著的抗肿瘤活性。在肿瘤移植后的1～9天内，每天皮下注射PM-8 $100mg\cdot kg^{-1}$，对Meth-A肉瘤产生了明显的抑制作用，肿瘤质量抑制率（TWI）为83%，生存期延长率（ILS）为63%。每天腹膜注射PM-8 $50mg\cdot kg^{-1}$，生存期延长率为111%。对于MM-46腺癌，PM-8也显示了很好的疗效。每天皮下注射$100mg\cdot kg^{-1}$ PM-8，肿瘤质量抑制率为80%，生存期延长率为167%。表4-3中列出了5-FU（5-氟尿嘧啶）和ACNU（盐酸1-（4-氨基-2-甲基嘧啶）-甲基-3（2-氯乙基）-3-亚硝基脲）作为对比。这两种药物对Meth-A肉瘤和人的结肠癌等具有良好的疗效，是目前常用的两种临床抗肿瘤药物，但是高剂量的5-FU和ACNU会导致鼠的中毒死亡。从生存期延长率看，PM-8抗肿瘤活性明

显优于5-FU和ACNU。对肿瘤增长的抑制，PM-8与5-FU和ACNU差不多。不同剂量的PM-8对Meth-A肉瘤和MM-46腺癌的抑制效果还不十分清楚，但从表4-3可以看出，PM-8无明显毒副作用。即使250mg·kg^{-1}的高剂量，鼠的存活时间也都在14天以上，且体重一直增加，因此可排除抑制作用是药物毒性所致的可能性。

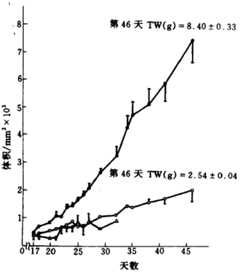


图4-5 PM-8和PM-17的抗癌活性
●—对照组；○—PM-8；△—PM-17

2. 动物体内的癌片移植实验

将人的MX-1胸癌移片（2×2mm）移植到BALB/C雌鼠上，从第17天开始腹膜注射PM-8 200mg·kg^{-1}，总计给药10次，实验结果如图4-5所示。到第46天，PM-8对肿瘤的抑制率为73%，肿瘤体积是对照组的27%，表明PM-8对人的胸癌有抑制作用。

为了研究PM-8的抗癌作用机理，Yamase用PM-8的还原产物$[NH_3Pr^i]_6[H_xMo_7O_{24}]\cdot nH_2O$（PM-17）进行了实验对比。对移植了裸鼠的MX-1胸癌，用PM-17导致了明显的毒性（见图4-5）。在第17，18，20天三次注射PM-17 100mg·kg^{-1}，导致一只鼠在第22天死亡。在第21～27天每天注射25mg·kg^{-1}，另一只鼠在第29天死亡，其余的鼠在第34天死亡。在第29天，PM-17治疗组的肿瘤体积是对照组的25%。上述结果表明，PM-17抗癌性能与PM-8相似，但具有较强的毒性。

对于移植于裸鼠的人的OAT肺癌，PM-8也显示了同样的抑制作用[37]，图4-5是实验的结果。图中列入了PM-25($K_6[Mo_7O_{24}(O)_2]\cdot 8H_2O$, PM-32 ($Na_5[IMo_6O_{24}]\cdot 34H_2O$)和5-FU作为对比。可以看出，PM-8对OAT肺癌的疗效与5-FU很接近。口服PM-8也是有效的。表4-4是口服PM-8治疗移植了人的Co-4结肠癌的雌性Balb/C裸鼠的实验结果。表4-5是腹膜注射PM-8的治疗效果，其中列入了PM-32，5-FU，ACNU和CDDP（顺铂）的疗效对比。由表4-5的数据可以看出，PM-8的抗肿瘤活性优于PM-32，与其他抗癌药物相近。

表4-4 口服PM-8对Co-4结肠癌的抗癌效果

	剂量① P.O. ×4/周×4 mg·kg^{-1}/天	TC					第32天肿瘤重/g
		4天	12天	20天	24天	32天	
对照							2.83±0.3
PM-8	200	0.887	0.839	0.270***②	0.499***	0.415***	1.67±0.2
	100	0.968	0.893	0.460***	0.639	0.736	1.92±0.4

① 癌移植当天起口服PM-8每天1次，每周4天。
② 与肿瘤对照组显著性差别（*** $P<0.01$，**** $P<0.001$）。

3. PM-8抗肿瘤作用的可能机理[37]

（1）PM-8在肿瘤中的滞留

表 4-5 腹膜注射 PM-8 对 Co-4 结肠癌的抗癌效果

化合物	剂 量 $mg \cdot kg^{-1}$	治疗方法① I.P.	体重变化比 第6天/第0天	抗肿瘤活性 第7天的 TC/%
对照			1.03±0.01	
PM-8	200	1~5天	1.07±1.01	62.2**②
	100	1~5天	1.03±0.02	67.6***
	50	1~5天	1.03±0.01	45.6**
PM-32	100	1~5天	1.03±0.01	70.3***
5FU	30	1~4天	0.99±0.01	56.0****
ACNU	10	1~4天	0.94±0.08	62.4****
CDDP	2	1~4天	0.97±0.02	54.4****

① 腹膜给药每天1次，肿瘤移植后第1~4或5天给药。

② 与对照组显著性差别（* $P<0.05$，** $P<0.02$，*** $P<0.01$，**** $P<0.001$）。

Yamase 等用^{101}Mo 放射分析法研究了 PM-8 在鼠体内各器官的分布和在肿瘤中的滞留情况。图 4-6 是注射 PM-8 30min 后，移植了 MM-46 腺癌的裸鼠肝、肾、脑、血浆和肿瘤中药物的滞留量。结果表明，PM-8 主要滞留在肾和肿瘤中，在肝和脑中很少。图 4-7 是滞留在肿瘤和肾中的 PM-8 随时间的变化情况。PM-8 滞留量的最大值出现在注射后 1h 之内。6h 之后，PM-8 主要通过尿排出体外。PM-8 在肾脏中的高度滞留不会对肾产生很大危害，因为 PM-8 在水中溶解度很高($1g \cdot mL^{-1}$)[38]，肾中的 PM-8 可随尿迅速排出体外。实验结果也证明 PM-8 是低毒的，给鼠连续高剂量注射 PM-8 (每天 $250mg \cdot kg^{-1}$)，没有显示明显的毒副作用。

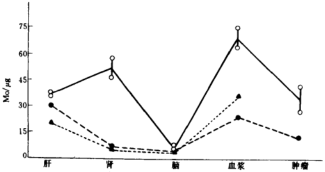


图 4-6 PM-8 在鼠体内的分布情况

▲—正常鼠；●—病鼠；○—注射 PM-8 0.5h 后解剖

(2) PM-8 的结构与抗肿瘤活性的关系

Yamase 用修饰的方法研究了 PM-8 结构与抗 Meth-A 肉瘤活性的关系（见表 4-3)。

①将 PM-8 的阳离子 $[NH_3Pr^i]^+$ 用 K^+ 和 NH_4^+ 替换；

②用 Cl^- 替换了 PM-8 的阴离子 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$；

③将 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 中的一个 Mo 用光化学还原法由 d^0 组态变为 d^1 组态。

实验结果表明：①有效，②无效。$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ 和 $K_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ 均有抗 Meth-A 肉瘤活性，而$[NH_3Pr^i]Cl$ 无活性。这说明七钼酸盐的 Lindqvist 骨架结构对抗肿瘤活性有决定性作用。实验③将$[Mo_7O_{24}]^{6-}$变为$[Mo_7O_{23}(OH)]^{6-}$(PM 17)，在这个 PM-8 的单电子还原

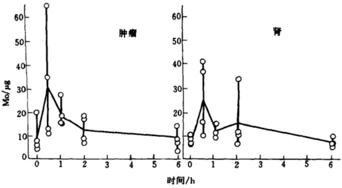


图 4-7　PM-8 滞留量与时间的关系

产物中，有一个 Mo 以五价即$MoO_5(OH)$八面体形式存在，这个 Mo^V 的 d^1 电子很难向邻近的 $Mo^{VI}O_6$ 八面体跃迁，因此基本是定域的[39]。PM-17 对 Meth-A 肉瘤有显著的抑制效果，注射 PM-17 50mg·kg^{-1}（第 1～7 天），对移植 Meth-A 肉瘤的裸鼠，生存期延长率为 216%。但是，PM-17 也表现出明显的细胞毒性。PM-17 在连续用药后导致裸鼠的体重降低，对移植 MX-1 胸癌的裸鼠甚至可造成死亡，而 PM-8 每天注射 200mg·kg^{-1}，注射总量 2.0g·kg^{-1}，也没有观察到对鼠的明显毒性。体外实验表明，PM-17 和 PM-8 对 OAT 肺癌细胞增长的 50% 抑制率的浓度分别为 300 和 110μg·mL^{-1}，即 PM-17 的细胞毒性是 PM-8 的 3 倍。PM-17 是 PM-8 的一或两电子的还原产物，二者在毒性方面的显著差别为研究抗肿瘤机理提供了线索。

（3）抗肿瘤活性的氧化还原反应机理

根据上述实验事实，Yamase 提出了一个循环氧化还原机理。$[Mo_7O_{24}]^{6-}$的肿瘤活性是由于在肿瘤细胞中发生了下述氧化还原反应循环：

$$[Mo_7O_{24}]^{6-} + e^- + H^+ \rightleftharpoons [Mo_7O_{23}(OH)]^{6-}$$

图 4-8 所示即为推测的机理。这个机理假设肿瘤细胞存在给电子单元，其负电势足以使 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 还原至 $[Mo_7O_{23}(OH)]^{6-}$。PM-17 具有较负的氧化还原电势（pH = 7 时，E = −0.50V，vs·Ag/AgCl）[40]，可被正常细胞再氧化生成 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$。由于正常细胞被还原，导致了 PM-17 的细胞毒性。在正常细胞中生成的 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$传送到肿瘤细胞上，与肿瘤细胞发生氧化还原反应杀死肿瘤细胞，体现出抗肿瘤活性。

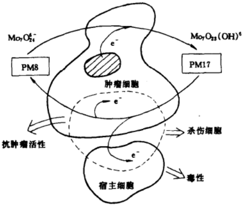


图 4-8　PM-8 抗肿瘤活性的氧化还原反应机理

PM-8 在肿瘤中的高度滞留支持上述机理，即 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$在肿瘤细胞中发生氧化还原循环。七钼酸盐阳离子的变化对 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$在肿瘤中的滞留时间及在水中的溶解度均有影响。PM-8 显示出一种与 DNA 的不明确的弱相互作用[28]。因此，PM-8 抗肿瘤的可逆氧化还原机理与单核金属配合物

顺铂以及其他有机金属化合物不同。顺铂的抗癌活性是由于顺铂的氯配体解离后，与 DNA 鸟嘌呤碱基上的 N-7 键合，最后与 DNA 形成链内交联[41]。

Yamase 为进一步探讨机理，还将 PM-8 与黄素单核苷酸（FMN）相互作用生成 1:1 的 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$-FMN 配合物，并使此化合物单电子还原，推测出下列平衡:[29]

$$[Mo_7O_{24}]^{6-} + FMN \longrightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} - FMN \quad (1)$$

$$[Mo_7O_{24}]^{6-} - FMN \xrightarrow{e,H^+} [Mo_7O_{23}(OH)]^{6-} - FMN \quad (2)$$

$$2[Mo_7O_{23}(OH)]^{6-}FMN \longrightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} - FMN + [Mo_7O_{23}]^{6-} - FMNH \quad (3)$$

$$[Mo_7O_{23}(OH)]^{6-} \longrightarrow [Mo_{14}O_{46}]^{10-} \quad (4)$$

FMN 是黄素蛋白的辅基，在 HADH 向辅酶及电子转移的过程中作为电子载体，并在位置 1 伴有 ATP 的生成。②式表明，$[Mo_7O_{24}]^{6-}$与 FMN 相互作用或通过光化学作用形成 d^1 组态，在生物学上是可能的。这意味着在肿瘤线粒体内部或表面形成的 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$-FMN 1:1 配合物，对 ATP 的生成起到抑制作用，从而表现出 PM-8 的抗肿瘤活性。

4.2.2 其他多金属氧酸盐

除了同多钼酸盐 PM-8 以外，到目前为止，具有抗肿瘤活性的多金属氧酸盐，主要还有以下一些杂多酸盐，其中大部分是杂多钨酸盐。

1:6 系列：

$K_4[V_2W_4O_{19}CH_2CH_3]$

$[NH_4]_4[V_2W_4O_{19}C(CH_3)_3][NH_3C_3H_7(iso)]_4[V_2WO_{19}Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]$

$K_5[Nb_3W_3O_{19}CH_2CH_3]$

$[NH_4]_5[Nb_3V_3W_3O_{19}C(CH_3)_3][NH_3C_3H_7(iso)]_4[Nb_3V_3O_{19}Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]$

$K_6[V_2W_4O_{19}CH_2CH_3]$

$[NH_4]_6[V_2W_4O_{19}C(CH_3)_3][NH_3C_3H_7(iso)]_4[V_2W_4O_{19}Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]$

$K_3[Mo^{V}Mo_5^{VI}O_{19}CH_2CH_3]$

$[NH_4]_3[Mo^{V}Mo_5^{VI}O_{19}C(CH_3)_3][NH_3C_3H_7(iso)]_3[Mo^{V}Mo_5^{VI}O_{19}Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]$

$K_4[Nb_2W_4O_{19}CH_2CH_3]$

$[NH_4]_4[Nb_2W_4O_{19}C(CH_3)_3][NH_3C_3H_7(iso)][Nb_2W_4O_{19}Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]$

1:10 系列：

$Na_9[EuW_{10}O_{36}]$

$Na_9[NdW_{10}O_{36}]$

$Na_9[ErW_{10}O_{36}]$

$Na_9[HoW_{10}O_{36}]$

$Na_9[Ce^{IV}W_{10}O_{36}]$

$Na_9[PrW_{10}O_{36}]$

$Na_9[LaW_{10}O_{36}]$

$Na_9[GdW_{10}O_{36}]$

$Na_9[YW_{10}O_{36}]$

$[NH_4]_9[EuW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[EuW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[CeW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[CeW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[NdW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[NdW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[PrW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[PrW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[ErW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[ErW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[LaW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[LaW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[HoW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[HoW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[GdW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[GdW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[YW_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[YW_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

$[NH_4]_9[Ce^{IV}W_{10}O_{36}\cdot CH(CH_3)_2][NH_3C_3H_7(iso)]_9[Ce^{IV}W_{10}O_{36}\cdot CH_3]$

1:13 系列：

$[A]_m H_n[XV_{13}O_{38}]$

A 为碱金属，NH_4^+，$NR^1R^2R^3R^4$（$R^1\sim R^4$ 为 $C_{1\sim5}$烷基）

X = Mn，Ni

m，$n=0\sim8$，$m+n=7$，8

例如 $K_7NiV_{13}O_{38}\cdot16H_2O$

4.3 抗 病 毒

除了抗艾滋病毒以外，多金属氧酸盐对各种病毒具有相当广泛的抑制作用。

多金属氧酸盐的抗病毒活性的研究始于70年代初，法国科学家发现12-钨硅酸 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$能够抑制鼠的白血病和肉瘤病毒，但效果并不理想[42,43]。HPA-23抗病毒活性的研究发现，使70年代至80年代中期这一领域的研究主要集中在HPA-23上。法国学者陆续合成了许多结构与HPA-23类似的化合物并进行了生物活性实验。例如$[KSb_9W_{21}O_{86}]^{17-}$(HPA-39)，$[SrSb_9W_{21}O_{86}]^{17-}$(HPA-56)，$[Sb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$(HPA-40)，$[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$(HPA-44)，$[BaAs_4W_{40}O_{140}]^{26-}$(HPA-45)，$[KSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$(HPA-46)，$[Sb_9W_{11}O_{38}H]^{6-}$(HPA-32)，$[NaSb_9W_{21}O_{86}(Fe^{III}(H_2O)_2O)_3]^{14-}$(HPA-51)，$[NaSb_9W_{21}O_{86}(V^{IV}O(H_2O)_2O)_3]^{16-}$(HPA-52)，$[CrSb_9W_{21}O_{86}]^{17-}$(HPA-53)，$[NaSb_9W_{21}O_{86}Co_x]^{(18-2x)-}$(HPA-57)等等。上述化合物，主要是HPA-23，可抑制鼠的白血病和肉瘤病毒[16]，莫洛尼氏肉瘤病毒[44]，疱疹病毒[18]，鼠和禽的逆转录病毒[18]，狂犬病毒[45~49]，羊的搔痒病毒[50,51]等。法国学者还发现，HPA-23是细胞、细菌以及病毒的DNA和RNA聚合酶的有效抑制剂[6]，之后又发现了HPA-23对鼠和禽的逆转录酶以及艾滋病毒的逆转录酶的抑制作用[18,7]。这些研究工作表明，HPA-23是一个广谱抗病毒剂，也预示着金属氧酸盐是一类颇具抗病毒潜力的化合物。这一时期对其他结构类型的多金属氧酸盐抗病毒活性也有若干研究。例如，德国的Schonfeld报道了Dawson结构的 $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$（X = P，As）对鼠的白血病毒有抑制作用[5]，钼酸盐和钨酸盐对酵母和欧利希-克雷布斯腹水细胞的生长有抑制作用[52]；阿根廷的Fernado研究了七钼酸铵对植物蔗糖酶的抑制[53]；印度的Sharma发现了取代型Keggin结构的$[SiCo(H_2O)W_{11}O_{39}]^{5-}$、$[PNi(H_2O)W_{11}O_{39}]^{5-}$等有抑制土豆X-病毒的作用[54]；美国的Glew等发现Dawson结构和Keggin结构的杂多钼酸盐α-$(NH_4)_4[SiMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O$、$\alpha$-$(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}]\cdot9H_2O$等是某些酸性磷酸酶的特效抑制剂，而杂多钨酸盐和杂多蓝α-$(NH_4)_4[P_2Mo_2^{V}Mo_{16}O_{62}]\cdot7H_2O$、$\alpha$-$(NH_4)_4[P_2V^{IV}V_2W_{15}O_{62}]\cdot10H_2O$等则效果不好[55]。

90年代以来，多金属氧酸盐抗病毒功能的研究在广度上有了新的发展。印度的George等用1:12和1:13系列多金属氧酸盐治疗鼠的西门利启森林病毒和牛痘病毒[14]，研究结果表明，$H_5BW_{12}O_{40}$对病毒有抑制作用，而$H_6ZnW_{12}O_{40}\cdot H_2O$，$K_6SiCo(H_2O)W_{11}O_{39}\cdot 3H_2O$，$K_5PNi(H_2O)W_{11}O_{39}\cdot 14H_2O$，$(NH_4)_7[Co^{II}Co^{III}(H_2O)W_{11}O_{39}]\cdot 13H_2O$，$K_7MnV_{13}O_{38}\cdot 18H_2O$和$K_7NiV_{13}O_{38}\cdot 16H_2O$无效。日本的Yamase等较为系统地研究了一些多金属氧酸盐[11,56]，发现它们具有抗DNA和RNA病毒的广泛活性和选择性，其中以PM-19($K_7[PTi_2W_{10}O_{40}]\cdot 6H_2O$)效果最佳。多金属氧酸盐抑制的DNA病毒包括单纯疱疹病毒Ⅰ型（HSV-Ⅰ）和单纯疱疹病毒Ⅱ型（HSV-Ⅱ），缺胸苷激酶（TK）的HSV变体病毒，人的细胞肥大病毒（HCMV），鼠的细胞肥大病毒（MCMV）和牛痘病毒；抑制的RNA病毒包括柯萨其B5型病毒，流感病毒A型和B型，EMC病毒以及HIV病毒等等。下面就HPA-23抗病毒功能的一些研究和Yamase等的研究工作分别作一简要介绍。

4.3.1 HPA-23对搔痒病毒的防治作用

搔痒病是山羊、绵羊的一种神经系统疾病，类似“疯牛病”，是由滤过性病毒引起的一种慢性疾病。临床症状为严重搔痒，衰弱和肌肉共济失调，最后导致死亡。1978年，英国的Klimberlin发现HPA-23具有抗搔痒病毒的作用[57]。如果在感染前注射HPA-23两次并在感染后7~10天每天注射两次，可有效防治鼠的139A型搔痒病，但在感染前仅注射一次HPA-23则没有效果。HPA-23对搔痒病毒的作用有两种情况：一是可抑制病毒的感染防止发病，另一是可延长鼠的寿命但仍然发病。为进一步研究HPA-23抗搔痒病毒作用并探讨其机制，在后来的实验中，Kimberlin建立了不同培养周期的五个动物实验模型[51]。搔痒病毒类型为263K，139A，ME7和22A，宿主基因类型为金仓鼠，CW鼠和IM鼠，其组合为263K-金仓鼠，139A-CW鼠，ME7-CW鼠，22A-IM鼠，ME7-IM鼠。这种组合可以分别给出约100，150，200，300，400天的最低培养周期。HPA-23腹膜注射剂量为1mg/0.1mL生理盐水（金仓鼠）和5mg/0.2mL生理盐水（其他鼠)。治疗效果用每个稀释组平均培养期患病的百分比和病毒均浆的效价表示。表4-6为先注射两个剂量的HPA-23，2~4h后再注射病毒使鼠感染的治疗结果。

表4-6 HPA-23对静注感染139A搔痒病毒的CW鼠的作用

搔痒病毒稀释度	对照		HPA-23		培养期的变化/天
	发病率/%	培养期	发病率/%	培养期	
10^{-4}	100	168 ± 2	50	202 ± 20	+ 34
10^{-5}	100	185 ± 1	0		
10^{-6}	63	196 ± 3	0		
10^{-5}	25	209 ± 10	0		
效价	6.4		4.0	差值 = 2.4	

从表4-6可以看出，用HPA-23治疗的后三个稀释组未发生病毒感染，而未经治疗的对照组则发生了感染病例。估计HPA-23使病毒的效价减小了约250倍，感染病毒为10^{-4}稀释度的治疗组出现了临床病例，但平均培养期比对照组延长了34天。对于半致死量的病毒（1个LD_{50}单位），用HPA-23治疗后鼠的培养期为202 ± 20天，与对照组相当（196~209天），说明HPA-23只是降低了病毒的有效量，但对病毒的致病作用没有多大程度的改变。

HPA-23的疗效与病毒感染的方式有关，见表4-7。经静注感染的139A病毒的效价是皮

下注射感染的1000倍以上，但用HPA-23治疗使二者的效价降低了相似的比例（约300倍）。也就是说，HPA-23使静注和皮注病毒的感染效率降低约99.5%。HPA-23对腹膜注射的有效感染影响相当小，效价仅降低约10倍，这种差异可能是由于HPA-23和病毒都是腹膜注射造成的。

表4-7　HPA-23对经不同途径感染139A病毒的CW鼠治疗效果

实验号	HPA的剂量数	感染方式	效价 ($\lg LD_{50}/0.1g$)		
			对照	治疗	差值
2	9	皮下	3.2	≤1.6	≥1.6
4	12	皮下	3.9	1.4	2.5
				1.1	2.8
1	9	腹腔内	≥4.5	3.6	≥0.9
2	9	腹腔内	4.3	3.3	1.0
3	2	静脉注射	6.4	4.0	2.4
3	12+8①	静脉注射	6.6	4.1	2.5

① 从HPA-23第12个日剂量后的第1周起增加8个周剂量。

表4-8是病毒感染后的不同时间内用HPA-23治疗的结果。感染后13天或28天开始用HPA-23治疗，培养期明显延长，但在感染时及时治疗，效果更为显著，16只鼠中仅一只在300天培养期内患病。

表4-8　CW鼠感染139A搔痒病毒后不同阶段用HPA-23治疗结果

组	感染后开始治疗的天　数	培养周期 (天数±SEM)	与对照组不同的天　数	P值
1	对照组	183±1	—	—
2	-1	284	+101①	<.001
3	+13	203±4	+20	<.001
4	+28	194±1	+11	<.001
5	+42	189±8	+6	NS
6	+61	186±3	+3	NS
7	+83	178±2	-5	NS
8	+105	182±1	-1	NS

① 在300天培养期中，16只鼠中只有一只发病，其他组百分之百发病。

NS=无意义（$P>0.05$）。

Kimberlin用放射线标记方法研究了HPA-23的长期疗效。结果表明，经连续12天的HPA-23日剂量的治疗，[^{185}W] HPA-23在脑、脾、肝、肾中的吸收线性上升，然后在几周内逐渐下降。若每周增加注射[^{185}W] HPA-23可阻止这种下降。表4-7中的3号实验在12个日剂量后增加了8个周剂量，结果并没有进一步降低有效感染，也没有增加培养期。

为检验HPA-23是否具有不可逆疗效，对治疗后存活的鼠二次感染。结果表明（见表4-9），再次感染病毒的鼠（A组），培养期与同龄的对照组（C组，原来未感染病毒，也没用HPA-23治疗，后注射病毒感染）是相同的。另一对照组B组，用HPA-23治疗后存活的鼠，不再注射病毒，而是观察第二个300天培养期，目的是检验晚期发病的可能性。结果16只鼠无一例发病。因此，HPA-23治疗后存活的鼠很可能是残余的自然寿命。

表 4-9 用 HPA-23 治疗后存活的 CW 鼠二次感染 139A 搔痒病毒的结果

搔痒病毒稀释度	感染方式	培养期（天数 ± SEM）	
		对照（C 组）	HPA 治疗组（A 组）
10^{-5}	静脉注射	167 ± 1（21）	167 ± 1（17）
10^{-2}	皮下	170 ± 3（16）	168 ± 5（12）

HPA-23 对另外四个不同培养期的实验模型的治疗效果见表 4-10 ~ 表 4-13。这些实验表明，对培养期为 100 天甚至 400 天以上的搔痒病模型，HPA-23 可防止临床发病。静注和皮注几百个有效半致死量单位（ID_{50}）139A 病毒的鼠经治疗可以存活（表 4-7），且存活时间很大程度上是自然寿命。

表 4-10 HPA-23 对感染 263K 搔痒病毒的金仓鼠的治疗结果

搔痒病毒稀释度	对照		HPA-23		培养期延长天数
	发病率/%	培养期	发病率/%	培养期	
10^{-2}	100	116 ± 7	100	168 ± 14	52
10^{-3}	100	150 ± 9	100	188 ± 9	38
10^{-4}	100	171 ± 6	100	217 ± 14	46
10^{-5}	33	171 ± 4	40	197 ± 11	26
效价	4.8		4.9	（差值 = 0.1）	

表 4-11 HPA-23 对感染 22A 搔痒病毒的 IM 鼠的治疗结果

搔痒病毒稀释度	对照		HPA-23		培养期的变化天数
	发病率/%	培养期	发病率/%	培养期	
10^{-2}	100	300 ± 2	100	415 ± 9	+115
10^{-3}	100	414 ± 15	100	463 ± 8	+49
10^{-4}	77	473 ± 8	73	528 ± 18	+55
效价	≥4.3		≥4.2	（差值 = 0.1）	

表 4-12 HPA-23 对感染 ME7 搔痒病毒的 CW 鼠的治疗结果

搔痒病毒稀释度	对照		HPA-23（A）		培养期延长天数	HPA-23（B）		培养期延长天数
	发病率/%	培养期	发病率/%	培养期		发病率/%	培养期	
10^{-3}	100	218 ± 14	100	222 ± 11	4	100	225 ± 11	7
10^{-4}	100	242 ± 10	100	347 ± 10	105	88	395 ± 40	153
10^{-5}	100	277 ± 6	14	383	106	83	417 ± 9	140
10^{-6}	71	307 ± 3	17	355	48	0		
10^{-7}	12	362	0			0		
效价	6.3		4.8	（差值 = 1.5）		5.2	（差值 = 1.1）	

根据五个实验模型的结果，Kimberlin 认为 HPA-23 对搔痒病毒的主要作用有三：①当 139A 病毒感染两周或两周以上时，HPA-23 的疗效将大大减弱（表 4-8）。②三个实验模型表明，增加 HPA-23 的疗程并不能增加药物的抗病毒作用（表 7，12，13），治疗几周比治疗几天并无更好的效果。③HPA-23 对感染 ME7 病毒的 IM 鼠的疗程很短，因此不可能对感染后的发病产生显著作用。

表 4-13　HPA-23 对感染 ME7 搔痒病毒的 IM 鼠的治疗结果

搔痒病毒稀释度	对照		HPA-23 (A)		培养期延长天数	HPA-23 (B)		培养期延长天数
	发病率/%	培养期	发病率/%	培养期		发病率/%	培养期	
10^{-3}	100	417 ± 7	100	422 ± 8	5	100	403 ± 2	- 14
10^{-4}	100	544 ± 16	75	598 ± 69	54	75	566 ± 32	22
10^{-5}	100	590 ± 15	14	650	60	0		
10^{-6}	33	639 ± 12	0			0		
10^{-7}	0		0			0		
效价	5.8		4.4	(差值 = 1.4)		4.2		

根据先前的研究[58]，搔痒病毒通过外部感染后，2～4 周内在脾部感染。脑部感染较迟，对 ME7-IM 鼠(长培养期)超过六个月。因此，HPA-23 又可能在中枢神经的发病阶段才起作用。由 HPA-23 对其他病毒的抑制作用推测，搔痒病毒感染的靶细胞——网状淋巴细胞可能被 HPA-23 破坏或失活，因此阻止或减小了病毒的感染作用，抑制了病毒的早期复制。根据表 4-9 的结果，动物可通过再次注射病毒引起感染，因此细胞的失活是可逆的或是可以替换的。

HPA-23 是第一个可以防治搔痒病和 Creutzfeldt-Jakob 疾病的抗病毒剂。一旦有可能发生搔痒病和 Creutzfeldt-Jakob 病的自然感染时，可预防性使用 HPA-23[59]。如果发生医生造成的 Creutzfeldt-Jakob 病的传染，使用非肠道服用的高剂量 HPA-23 也可能是有效的[60]。进一步研究 HPA-23 对搔痒病毒的作用机制，将有助于解释这类疾病的病因。

4.3.2　多钨酸盐对 DNA 和 RNA 病毒的抑制

90 年代以来，日本的 Yamase 等对多金属氧酸盐的抗病毒活性进行了较系统的研究，发现一些杂多钨酸盐对 DNA 和 RNA 病毒具有广泛明显的抑制作用，他们选用的化合物和实验结果见表 4-14～表 4-16。

表中列出的 DNA 病毒包括：单纯疱疹病毒Ⅰ型和Ⅱ型（HSV-Ⅰ，HSV-Ⅱ），缺胸苷激酶的 HSV 变体病毒（TK⁻-HSV），人的细胞肥大病毒（MCMV），鼠的细胞肥大病毒（MCMV）。RNA 病毒包括：Coxsackle B5 型病毒，流感 A 型病毒，流感 B 型病毒，EMC 病毒和 Echo 9 型病毒。表 4-14 中多金属氧酸盐的抗病毒活性，根据对非洲绿猴肾的 Vero 细胞发病的抑制作用来衡量，以 $\lg TCID_{50}$表示。$\Delta\lg TCID_{50}$是以 lg 为单位表示的治疗组和未治疗组 50%细胞感染所需病毒的量（效价）之差，此值≥1 表明具有抗病毒活性。选择性指标是 CC_{50}/ID_{90}的比值，CC_{50}是未感染的 Vero 细胞的半数胞毒剂量，ID_{90}为细胞致病的 90%抑制剂量。

表 4-14　杂多钨酸盐的抗单纯疱疹病毒活性

化合物	CC_{50} $\mu g \cdot mL^{-1}$	选择性指标①			体内②
		HSV-Ⅰ (Hayashlda)	HSV-Ⅱ (169)	TK⁻-HSV-Ⅱ (YS-4C-1)	HSV-Ⅰ (Hayashlda)
$K_5[BW_{12}O_{40}]\cdot 15H_2O$ (PM-1)	420	23.0	23.0	30.0	+ +
$K_{18}[Sb_9W_{21}O_{86}]$ (PM-2)	350	1.5	<1.5	1.5	+
$K_7[PTi_2W_{10}O_{40}]\cdot 6H_2O$ (PM-19)	510	56.6	60.0	60.0	+ + + +
$K_7[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 15H_2O$ (PM-27)	75	11.7	15.6	16.3	+ +
$K_8[P_2Mn(H_2O)W_{17}O_{61}]\cdot 18H_2O$ (PM-28)	76	15.2	15.8	19.5	-
$K_{10}[P_2Co(H_2O)W_{17}O_{61}]\cdot 18H_2O$ (PM-29)	123	24.6	25.6	13.6	+
A-B-$Na_9[SiW_9O_{34}H]\cdot 23H_2O$ (PM-30)	410	8.2	20.9	20.9	+

续表

化合物	CC_{50} $\mu g \cdot mL^{-1}$	选择性指标①			体内②
		HSV-Ⅰ (Hayashlda)	HSV-Ⅱ (169)	TK^--HSV-Ⅱ (YS-4C-1)	HSV-Ⅰ (Hayashlda)
$K_6[SiNi(H_2O)W_{11}O_{39}] \cdot 15H_2O$ (PM-40)	238	11.9	26.4	15.2	+ +
$K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ (PM-43)	430	8.6	32.0	34.2	+ +
$K_5[PVW_{11}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (PM-44)	295	14.7	22.0	20.0	+
$K_6[BVW_{11}O_{40}]$ (PM-46)	390	19.5	24.3	24.8	+
$K_7[BVW_{11}O_{40}]$ (PM-47)	340	17.0	48.5	48.5	+ +
$K_{13}[Eu(SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 30H_2O$ (PM-48)	475	21.0	25.2	35.1	+ + +
Acyclovlr (ACV)	290	620.0	155.0	9.0	+ + +

①Δ lg $TCID_{50}$在感染 5 天后测定。

②生命延长率 ILS%:25 < + ≤50, 50 < + + ≤75, 75 < + + + ≤100, 100 < + + + +。

表 4-15 杂多钨酸盐的抗细胞肥大病毒活性①

化合物	剂量 $\mu g \cdot mL^{-1}$	HCMV (AD 169)	MCMV (Smlth)
$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$(PM-1)	30	+	+ + +
$K_7[PTi_2W_{10}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (PM-19)	50	+ +	+ + +
$K_8[P_2Mn(H_2O)W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ (PM-28)	10②	-	+
$K_{10}[P_2Co(H_2O)W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ (PM-29)	10②	+	+
A-B-$Na_9[SiW_9O_{34}H] \cdot 23H_2O$ (PM-30)	100	+	+ +
$K_6[SiNi(H_2O)W_{11}O_{39}] \cdot 15H_2O$ (PM-40)	50	+	+ +

①Δlg $TCID_{50}$在感染 6 天后测定:1 < + ≤2, 2 < + + ≤3, 3 < + + +。

②剂量≥20$\mu g \cdot mL^{-1}$观察到细胞毒性。

表 4-16 多金属氧酸盐的抗 RNA 病毒活性

PM 化合物	剂量 $\mu g \cdot mL^{-1}$	$\Delta lgTCID_{50}$①			流感病毒	
		Coxsackl B 5 型	Echo 9 型	EMC M	A(H_2N_2) 新加坡	B Lee
$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$ (PM-1)	50	1.2	0	>3.3	0	>4.0
$K_{18}[Sb_9W_{21}O_{86}]$ (PM-2)	10~50	0	0	—	—	—
$[NH_3Pr^I]_6[Mo_7O_{24}] \cdot 3H_2O$ (PM-8)	200	1.5	0	—	1.5	3.5
$K_7[PTi_2W_{10}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (PM-19)	10	1.5	0.5	>3.3②	—	2.0
$K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 15H_2O$ (PM-27)	20	0	0	—	—	—
$K_8[P_2Co(H_2O)W_{17}O_{61}] \cdot 18H_2O$ (PM-29)	20	0	2.0	—	—	—
A-B-$Na_9[SiW_9O_{34}H] \cdot 23H_2O$ (PM-30)	50	2.0	0	—	—	1.0
$K_6[SiNi(H_2O)W_{11}O_{39}] \cdot 15H_2O$ (PM-40)	100	0	3.0	—	—	—
$K_5[SiVW_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ (PM-43)	25	1.5	0	—	—	>3.0
$K_6[BVW_{11}O_{40}]$ (PM-46)	25	0.3	0	—	—	>3.0
$K_7[BVW_{11}O_{40}]$ (PM-47)	100	2.3	0	—	—	—
$K_{13}[Eu(SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 30H_2O$ (PM-48)	25	0.3	0.2	—	—	3.0

① 感染 5 天后测 Δlg $TCID_{50}$;② 剂量为 20$\mu g \cdot mL^{-1}$。

从表 4-14 可以看出，Keggin 结构的杂多钨酸盐及其衍生物抗疱疹病毒活性比 Dawson 结

构杂多钨酸盐衍生物强，其中 PM-19 的活性为最佳。PM-19 对 HSV-1，HSV-2 和 TK^-HSV-2 病毒的抑制效果几乎是相同的。TK^-变体病毒对典型的抗疱疹病毒药物 ACV 具有抵抗力。作为病毒的 DNA 聚合酶的抑制剂，ACV 通过病毒编码的胸苷激酶（TK）优先磷酸化并转变为它的三磷酸盐形式[61]。因此，多钨氧酸盐对 TK^+ HSV-2 和 TK^-HSV-2 病毒的等效作用，表明它的抗疱疹病毒机理基本不涉及通过病毒编码的胸苷激酶的磷酸化过程。由表 4-14 可以看出，PM-19 也具有体内抗 HSV-1 病毒的活性。实验是用 10 只/组的 5 周龄 Balb/C 雌鼠，第 6 天腹膜注射 $200mg \cdot kg^{-1}$环磷酰胺损害其免疫力。第 1 天在鼠耳部注射 1×10^5 单位（pfu）的 HSV-1 使其感染。病毒感染后 3h，腹膜注射 PM 药物 $250mg \cdot kg^{-1}$，每天 1 次，治疗 8 天。从表 4-14 的结果看，多钨氧酸盐体外和体内的抗疱疹病毒活性有密切联系，PM-19 体内抗 HSV-1 病毒的活性优于 ACV。

多钨氧酸盐对 TK^-HSV 病毒的敏感性可通过它们对细胞肥大病毒(CMV)的强烈活性来证实。因为细胞肥大病毒不对病毒的胸苷激酶编码。表 4-15 是多钨氧酸盐对人的胚胎肺细胞培养液中的 HCMV（AD169)和 MCMV(Smith)病毒的抑制效果，抗病毒活性在感染 6 天后通过测定 lg $TCID_{50}$来确定。从表中结果可以看出，MCMV 病毒对多钨氧酸盐的敏感性比 HCMV 病毒强。与其他多钨氧酸盐比较,PM-19 对 MCMV 和 HCMV 病毒都有抑制作用。

Yamase 等在检验多钨氧酸盐抗 RNA 病毒的活性时发现,PM-19 对 Coxsackie B5 型病毒,流感 A 型和 B 型病毒,EMC 病毒和艾滋病毒 HTLV-III_b,LAV 和 ARV 都有抑制作用。表 4-16 是在 Vero 细胞培养液中(对流感病毒是在 MDCK 细胞中)多钨氧酸盐的体外抗 RNA 病毒活性。非胞毒剂量的抗病毒活性在感染 5 天后测定 lg$TCID_{50}$来确定。根据表 4-16 的实验结果,Keggin 结构的杂多钨酸盐及其衍生物 PM-1,19,43,47,30(可看作三缺位 Keggin 结构)具有抗 Coxsackie B5,EMC 以及流感 B 型病毒的活性。值得注意的是,对 DNA 病毒没有效果的 PM-8,对 Coxsackie B5 和流感病毒有效,但对 EMC 病毒无效。PM-19 具有抗艾滋病毒活性,并且在不增加对 MT-4 细胞毒性的情况下增强 AZT 的体外抗 HIV 病毒的活性[13]。免疫力低下的病人(如骨髓移植接受者和艾滋病患者)的主要死因是细胞肥大病毒 HCMV 的感染,PM-19 对 HCMV 病毒的有效抑制作用以及与 AZT 协同作用表明,临床上联合使用 PM-19 和 AZT 治疗艾滋病患者可能是有效的。

到目前为止,已发现的具有抗病毒活性的多金属氧酸盐,除少数多钼氧酸盐外(如 PM-8, PM-104),绝大部分是多钨氧酸盐,其中 HPA-23 和 Keggin 结构的衍生物显示了良好和广泛的抗病毒活性。

4.4 抗血凝和抗风湿

多金属氧酸盐除具有抗艾滋、抗肿瘤、抗病毒活性外,还具有抗血凝和抗风湿作用。

1987 年,法国的 Chermann 等申请了一个抗血凝剂专利[62],所用化合物通式为 $[RrWnOp]^{x-}$,其中 R 为 ⅣA 和 ⅤA 族元素。专利中主要测试了$(NH_4)_{18}[NaSb_9W_{21}O_{86}]$,即 HPA-23 在体外的抗凝血效果。专利报道的结果为,2h 溶血素为 0.2%,24h 为 0.35%,证明 HPA-23 有在体外降低血液中凝血因子的作用。

日本的 Yamase 等在 1989 年申请了两个多金属氧酸盐抗风湿剂专利[63,64]。现在用于治疗慢性关节风湿的药物不少,但都有较强的副作用,Yamase 试图使多金属氧酸盐成为一种毒副作用低,且具有抗炎症,特别是抗风湿作用的药物,专利化合物通式为$[A]_m[XW_{10}O_{36}]$,其中 A 为碱金属原子、氢原子、铵根离子、1～5C 烷基铵根,或它们的混合物,X 为稀土元素。$m=8$～

10,例如 $Na_9[CeW_{10}O_{36}]$, $Na_9[NdW_{10}O_{36}]$等。另一化合物通式为$[A]_mH_n[XMo_yW_{6-y}O_{24}]$,其中 A 与上面的化合物相同,X 是 I,Co, Cr, Pt, Te, Ni, Mn, Al, Ga, Zn, Fe 和 Cu, $m=0\sim16$, $n=0\sim6$。例如 $Na_3H_6[CrMo_6O_{24}]\cdot8H_2O$, $(NH_4)_3H_6[CoMo_6O_{24}]\cdot7H_2O$, $Na_2(NH_4)_2H_6[NiW_6O_{24}]$等。以鼠作实验的结果表明,多金属氧酸盐对风湿病具有疗效,抑制率为 25% ~ 55%。

结 语

作为药物,多金属氧酸盐具有如下特点。

①它是非核苷类药物;

②某些多金属氧酸盐是广谱的抗肿瘤、抗病毒剂,疗效优者可与现行的临床药物相媲美;

③毒副作用较低。

因此,多金属氧酸盐用作药物有很大的潜力,具有良好的应用前景。

本领域目前的研究趋势是:

①向多金属氧酸盐中引入稀土元素;

②单缺位、多缺位和混合型多金属氧酸盐的研究日益增多;

③在多金属氧酸盐外界或内界引入有机基团,以改善或增强其生物活性。

东北师大化学系王恩波、刘术侠等与北京中国预防医学科学院曾毅院士、李泽琳教授合作,对 PW,SiW,PMo,SiMo 杂多蓝,进行了抗 HIV-I 活性研究。实验结果表明,该类杂多蓝配合物具有较低的细胞毒性和较强的抗艾滋病病毒活性。其中钨硅、钨磷两电子杂多蓝对由艾滋病毒引起的 CPE 具有较强的抑制活性,对 CPE 的半数抑制浓度(EC_{50})明显低于 PM-19。此外还深入研究了钨磷酸稀土镨盐杂多蓝等抗 HIV-的活性,也得到了十分理想的结果。从而为开发低毒高效抗艾滋病毒活性物质提供了新型化合物。在以杂多蓝抗流感病毒研究方面也取得重要进展[65~70]。

今后的研究方向至少包括以下几方面:

①多金属氧酸盐种类的多样性,结构的可修饰性以及抗肿瘤抗病毒性能的广泛性,要求人们测试更多的多金属氧酸盐的生物活性,以寻找具有临床价值的药物;

②有目的地设计、合成大量新的多金属氧酸盐并加以修饰。开辟新的生长点,发现更多的信息,是研究多金属氧酸盐生物活性及其作用机制的必要基础工作之一;

③深入研究多金属氧酸盐抗肿瘤抗病毒作用的机理。多金属氧酸盐的应用,主要是根据它们的独特性质:高电荷,高分子量,氧化还原性和结构与组成的多样性。多金属氧酸盐生物活性的原因可能有下述几点[67]:i)离子的大小和形状。例如,多金属氧酸盐可能与 HIV 病毒糖蛋白 gp120 囊膜相互作用,保护了 T4 淋巴细胞的 CD4 表面抗原接受体。ii)电子转移和电子储体性质。例如对生物电子转移的抑制[2]。iii)在微摩尔浓度和生理 pH 条件下的稳定性。例如,一些杂多钨酸盐比同系列的杂多钼酸盐水溶液稳定性要高得多。多金属氧酸盐生物活性的机理目前尚不清楚,结构与生物活性之间的联系还未发现,所以无法解释这样一些事实:为什么多钨酸盐和多钼酸盐生物活性有显著差别?为什么结构相似的多金属氧酸盐有的有生物活性,有的没有生物活性?为什么对一种病毒,几种不同结构的多金属氧酸盐都有效?这些事实中包含着有待深入探索的信息。因此,寻找多金属氧酸盐生物活性与结构之间的规律性,阐明其生物活性的机理,对于多金属氧酸盐药物化学的研究无疑具有重要的指导意义。

参 考 文 献

[1] Семеновская Е Н, журнал Аналитический Химии, 1986, **41** (11): 1925
[2] Chottard G, Michelon M, Herve M. Biochim. Biophys. Acta, 1987, **916**: 402
[3] Goldfield M G, Halitoo R I, Hangulov S V. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1978, **85**: 1199
[4] Raynaud M, Chermann J C, Plata F et al. C. R. Acad. Sci., Ser. D. 1971, **272**: 347
[5] Schoenfeld B, Steinheider G, Glemser O. Z. Naturforsch. 1975, **30b**: 959
[6] Chermann J C, Shinoussi F N, Jasmin C. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1975, **65**: 1229
[7] Dormont D, Spire B, Barre-Sinoussi F et al. Ann. Inst. Pasteur/Virol, 1985, **136E**: 75
[8] Rosenbaum W, Dormont D, Spire B et al. The Lancet. February, 1985, **23**: 450
[9] Moskovitz B. The HPA-23 Cooperative Study Group. Antimicrobial Agents and Chemotherapy. 1988, **32**: 1300
[10] Yamase T, Fujita H, Fukushima K, Inorg. Chim. Acta. 1988, **151**: 15
[11] 山瀬利博. 化学工業, 1990, **41** (10): 848
[12] Inouye Y, Tokutake Y, Yoshida T et al. Chem. Pharm. Bull. 1991, **39**: 6, 1638
[13] Take Y, Tokutake Y et al. Antiviral Res. 1991, **15**: 113
[14] George C X. Acta Virol. 1990, **34**: 330
[15] Michelon M, Herve G. C. R. Acad. Sci. Ser. C 1972, **274**: 209
[16] Jasmin C, Chermann J C, Herve, G et al. J. Nat. Cancer Inst. 1974, **53**: 463
[17] Fischer J, Ricard L, Weiss R. J. Am. Chem. Soc. 1976, **98**: 3050
[18] Ablashi D V, Twardzik D R, Easton J M et al. Eur. J. Cancer, 1977, **13**: 713
[19] Balzerini J, Mitusy H, Declercq E et al. Int. J. Cancer, 1986, **37**: 451
[20] Dormaille P J, Knoth W H. Inorg. Chem. 1983, **22**: 818
[21] Naruke H, Ozeki T, Yamase T. Acta Cryst. 1991, **C47**: 489
[22] Lader B A, Darby G, Richman D. Science. 1989, **243**: 1731
[23] Hill C L. 1990, EP360, 619
[24] Murrer B A. 1990, EP390, 365
[25] Helmut W, George H 1992, WO 92/00, 078
[26] Inouye Y, Tokutake Y Chem. Pharm. Bull. 1992, **40** (3): 805
[27] Jozsef B. Hung Teljes. 1980, **18**: 460
[28] Tomita K, Yamase T, Shishido K. Inorg. Chim. Acta. 1989, **157**: 167
[29] Yamase T, Tomita K. Inorg. Chim. Acta. 1990, **169**: 147
[30] Yamase T. 日本公開特許公報 1990, JP 02, 204, 415
[31] Yamase T. 日本公開特許公報 1990, JP 02, 204, 416
[32] Yamase T. 日本公開特許公報 1990, JP 02, 83, 328
[33] Yamase T. 日本公開特許公報 1990, JP 04, 54, 127
[34] Fujita, H, Fujita T, Sakurai, T et al. Chemotherapy, 1992 **40** (2): 173
[35] Lindqvist L. Arkiv Kemi. 1950 **2**: 325
[36] Anderson J S. Nature. 1937, **140**: 850
[37] Yamase T, Tomita K, Seto Y et al. Polymer in Medicine: Biochemical and Pharmaceutical Applications. Technomic Pub. Company. 1992, 195
[38] Yamase T, Ikawa T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, **50**: 746
[39] Yamase T, Ikawa T. Sasaki R. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 628
[40] Yamase T, Ikawa T. Inorg. Chim. Acta, 1980, **45**: L55
[41] Tullius T D, Usbay H M, Merkel C M et al. Platinum, Gold and Other Metel Chemotherapeutio Agents, 1983, Acs Symposium 209, 51, American Clemical Society
[42] Haapala D K, Jasmin C, Sinoussi F et al. Biomedicine. 1973, **19**: 7
[43] Jasmin C, Raybaud N, Chermann J C et al. Biomedicine. 1973, **18**: 319

[44] Larnical N, Augery Y, Le Boussekerdiles C et al. Gen. Virol. 1981, **55**: 17
[45] Bussereau F, Chermann J C, Declercq E et al. Ann. Virol. (Inst. pastur), 1983, **134E**: 127
[46] Bussereau F, Ermine A. Ann. Virol. (Inst, pasteur)1983, **134E**: 487
[47] Bussereau F, Picard M, Malock C et al. Ann. Inst Pasteur/Virol 1981, **137E**: 391
[48] Bussereau F, Picard M, Blancou J et al. Acta Virol. 1988, **32**: 33
[49] Pepin M, Blancou J et al. Arch. Virol. 1985, **83**: 327
[50] Kimberlin R H, Walker C A. Lancet Sep. 1979, **15**: 591
[51] Kimberlin R H, Walker C A. Arch Virol. 1983, **78**: 9
[52] Schoenfeld B, Glemger O. Z. Naturforsh. 1975, **30b**: 827
[53] Fernado E P. Phytochemistoy. 1979, **18**(11): 1779
[54] Sharma B, Yadaw K D S. India J. Microbiol. 1986, **26**(1-2): 148
[55] Glew R H, Pope M T. Comp. Biochem. Physiol. 1982, **72B**, 4: 581
[56] Yamase T. 日本公開特許專利 1989, JP01 38,022
[57] Kimberlin R H. J. Supramolec. Struc. Suppl. 1978, **2**: 275
[58] Kimberlin R H. Walker C A. J. Gen Virol. 1980, **51**: 183
[59] Kimberlin R H. Comprarative Diagnocis of Viral Diseases, Vol, **3A**: 349. 1981, New York Academic Press
[60] Will, R G, Matthews W B. J. Neurol. Neuroeurg Psyzhiatry, 1982, **45**: 235
[61] De Clercq, E, Holy, A, Rosenberg I et al. Nature. 1986, **323**: 464
[62] Chermann, J. C. 1987, FR 2, 587,214
[63] 山瀨利博, 日本公開特許專利 1989, JP01, 172,325
[64] 山瀨利博, 日本公開特許專利, 1989, JP01 287,033
[65] 刘术侠,刘彦勇,王恩波. 化学学报, 1996, **54**: 673
[66] 刘术侠,刘彦勇,王恩波, 东北师大学报, 1996, **1**: 53
[67] 刘术侠,刘彦勇,王恩波, 应用化学, 1996, **13**(2): 104
[68] Liu, S X. Liu Y Y, Wang E B. Chin. Chem. Lett. 1996, **7**(8): 777
[69] 刘术侠,刘彦勇,王恩波等. 高等学校化学学报, 1996, **17**(8): 1188
[70] 刘杰,周云山,彭军,王恩波. 中国稀土学报. 1997, **18**(8): 1202

5. 杂多化合物的催化化学

杂多化合物（HPC）是一类早已为人们所熟知的无机高分子。在均相和非均相体系中，可作为性能优异的酸碱、氧化还原或双功能催化剂。本世纪 70 年代以来，由于它在工业上的成功应用[1]，引起了世界各国（主要包括日本、中国、美国、俄罗斯、法国及加拿大等国）学者的关注，许多学者对杂多化合物在催化领域中的应用及基础研究产生极大兴趣。80 年代以来，每年都有大量的文献报道有关这方面的研究结果。

杂多酸（HPA）型催化剂的基础及应用研究的历史虽然不长，但是它在工业催化剂开发的历史进程中却写下了光辉的一页。1972 年世界上第一个以 HPA（杂多酸）为催化剂的大规模工业化生产项目——由丙烯直接水合制异丙醇在日本获得成功[2]；而后，有关 HPC 的催化性能研究成为日本触媒界的热点课题之一。曾多次举行专题讨论会。大量文献报道了 HPC 的催化性能及其在有机合成反应中的应用研究结果[3~8]。从 1982 年至 1987 年间，据不完全统计，他们又成功地开发了四个大规模工业化生产的 HPA 催化新工艺，整理列入表 5-1 中，占日本十年来（1980～1900）所开发的 20 个新催化工艺的 20%[1]。这些新工艺被誉为世界瞩目的先进工艺。此外，诸如 HPA 催化合成糖甙、甲基丙烯酸脱氢制甲基丙烯醛以及高级烯烃环氧化等反应未见详细文献报道，推测可能处于中间试验阶段。据最近报道，乙烯与醋酸在 1MPa 压力下直接反应生产乙酸乙酯项目，在日本以 10 万吨/年规模成功地实现工业化[8]。

表 5-1 杂多酸催化的工业化项目

序号	产 物	规 模 $\times 10^3 t/a$	体 系	反 应	开始时间 a	催 化 剂	工 厂	文献
1	异丙醇	50	液相	丙烯直接水合	1972	$H_4SiW_{12}O_{40}$稀溶液	德山曹达	[1]
2	甲基丙烯酸	220	气-固相	甲基丙烯醛氧化	1982	Mo-V-P HPA	三 菱	[1]
3	叔丁醇	56	液相	异丁烯水合	1984	$H_3PMo_{12}O_{40}$	旭化成	[1]
4	丁酮-2	40	液相	正丁烯水合、脱氢	1985	HPA	出 光	[1]
5	聚丁二醇	2～3	液相	四氢呋喃开环聚合	1987	高浓度 $H_3PW_{12}O_{40}$	旭化成	[1]
6	双酚 S	0.1	液相	苯酚与硫酸缩合	1988	HPA-6	吉林省龙井二化	[1]
7	防老剂 264	0.5	液相	对甲酚与异丁烯烷基化	1994	HPA-7	吉林省蛟河助剂厂	[1]

在我国，从 80 年代初开始，HPA 催化的基础和应用研究活跃起来。对酯化[9]、烷基化[10]、酯交换[11]及烯烃环氧化等类型反应[12]进行了系列研究，积累了大量的数据资料。著者们对缩合脱水和烷基化两个类型反应进行了系列开发研究。1988 至 1994 年间，在我国开创了 HPA 催化的新工艺，归纳整理列入表 5-1 中。其中双酚 S 和双酚 A 及三聚甲醛是工程塑料及特种工程塑料的主要原料；防老剂 264（抗氧剂 T501）是食品及石油添加剂，现已投入或正在投入批量工业化生产。这些新工艺的开发，大大地减少或克服了传统工艺（H_2SO_4 及 HCl 等催化工艺）所存在的严重污染环境和腐蚀设备问题，明显地提高了产品质量与收率，具有显著的经济效益和社会效益。

HPA之所以成为性能优异的催化材料，是因为它具有传统催化剂所不具备的优秀特性，概括起来主要包括以下五方面：

①具有确定的结构。如第2章所述，Keggin结构和Dawson结构等。在这些结构中，构成杂多阴离子的基本结构单元为含氧四面体和八面体。有利于在分子或原子水平上设计与合成催化剂；

②通常溶于极性溶剂。可用于均相和非均相催化反应体系；

③同时具有酸性和氧化性。可作为酸、氧化或双功能催化剂。在不改变杂多阴离子结构条件下，通过选择组成元素（配位原子、中心原子及反荷离子等），催化性能可系统地调控；

④独特的反应场。在固相催化反应中，极性分子可进入催化剂体相，具有使整个体相成为反应场的“假液相”行为；

⑤杂多阴离子的软性。杂多阴离子属软碱，作为金属离子或有机金属等的配体，具有独特的配位能力。而且，可使反应中间产物稳定化。

本章将从基础研究和应用开发研究两个角度，介绍HPC的基本催化特性及杂多酸-金属多功能催化作用等。

5.1 杂多化合物的基本催化特性

5.1.1 结构特征

如第2章所述，Keggin结构杂多化合物可用它们的一级结构、二级结构和三级结构模型来描述（见图5-1）。

IR和XRD研究结果表明（图5-2）[1]：当12-钼磷酸（盐）结晶水数目（n）及反荷离子种类不同时，IR光谱中600～1100 cm^{-1}之间Keggin结构的骨架振动特征吸收峰几乎相同。然而，它们的XRD谱图却明显不同。因为IR光谱反映HPC的一级结构，而XRD反映的是HPC的二级或三级结构。由此得出以下结论：在固体HPC中，一级结构是相当稳定的，而二级或三级结构极易变化。了解和掌握这种结构特征，对于研究HPC的催化性能十分重要。

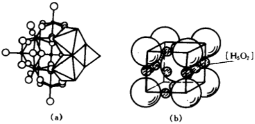


图5-1 多阴离子（$PW_{12}O_{40}^{3-}$）的一级结构（a）和二级结构（b）

5.1.2 酸性

杂多酸是强酸，比构成它们的相应组成元素的简单含氧酸酸性强。在水溶液中完全解离，在有机溶剂中逐级解离[13]。其酸强度取决于组成元素，可以通过改变组成元素进行系统调控，以达到设计与合成一定酸强度的酸催化剂之目的。

杂多酸盐按水溶性大小分为A组盐和B组盐。A组盐为水溶性盐，在水中溶解度较大。构成该组盐的金属离子的体积较小，例如，Na^+，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Fe^{3+}，Al^{3+}及Ln^{3+}等。固态时结晶水含量高，表面积小（一般为1～15 $m^2 \cdot g^{-1}$），在某些方面类似于酸；B组盐在水中溶解度较小。构成B组盐的金属离子体积大，例如Ag^+，NH_4^+及Cs^+等。固态时结晶水含量低，表面积大（一般在100～200 $m^2 \cdot g^{-1}$之间）。由于A、B两组盐之间存在上述区别，导致它们的酸催化行为以及酸性产生的机理亦不同。反荷离子对杂多酸盐的酸性非常敏感，可通过调节反荷离子控制酸量。杂多酸盐的酸性来源与自由酸相比比较复杂，研究结果表

明，杂多酸盐的酸性可能包含以下五种机理：

①酸式盐中的质子(包括偏离化学计量比的中性盐)，例如：

$$H_3PW_{12}O_{40} + {}^x/_2Cs_2CO_3 \longrightarrow H_{3-x}Cs_xPW_{12}O_{40}$$

②制备过程中由于杂多阴离子的部分水解产生弱酸性质子，例如：

$$PW_{12}O_{40}^{3-} + 3H_2O \longrightarrow PW_{11}O_{39}^{7-} + WO_4^{2-} + 6H^+$$

③与金属离子配位的水分子的酸式解离产生的 H^+，例如，

$$Ni(H_2O)_m^{2+} \longrightarrow Ni(H_2O)_{m-1}(OH)^+ + H^+$$

④金属离子的 Lewis 酸性，

⑤H_2 还原金属离子产生 H^+，例如：

$$Ag^+ + {}^1/_2H_2 \longrightarrow Ag + H^+$$

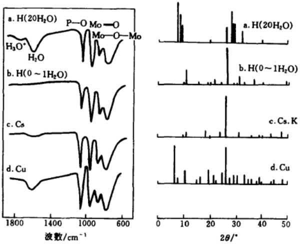


图 5-2 $H_3PMo_{12}O_{40}$及其盐的 IR 和 XRD 谱图

HPA 的酸强度无论在均相还是非均相体系中都是非常重要的，下面将介绍溶液中或固体状态 HPC 的酸强度测定方法。

5.1.3 杂多酸溶液的酸强度测定

1．Hammett 指示剂法

众所周知，Hammett 指示剂变色法难以测定有色试样的酸强度。因此，著者们[14]借助于 UV 光谱，在乙腈溶液中测定了含一定杂多酸 $H_nXW_{12}O_{40}$(X = P, Si, Ge, B, Fe, Co)的 Hammett 指示剂溶液的酸强度，即由 Hammett 函数式(如 5.1.4 第 2 部分所述)得到它们的 H_0 值(表 5-2)。

表 5-2 HPA 与对甲苯磺酸在乙腈溶液中的 H_0 值

催 化 剂①	$H_0$②	催 化 剂①	$H_0$②
$H_3PW_{12}O_{40}$	-2.40	$H_5FeW_{12}O_{40}$	-1.48
$H_4SiW_{12}O_{40}$	-1.98	$H_6CoW_{12}O_{40}$	-0.88
$H_4GeW_{12}O_{40}$	-1.69	对甲苯磺酸	-0.30
$H_4BW_{12}O_{40}$	-1.55		

① $[H^+] = 4.86 \times 10^{-3}$ mol·L⁻¹。

② 指示剂：双肉桂叉丙酮，$pK_a = -3.0$，浓度，3.50×10^{-5} mol·L⁻¹。

由表 5-2 数据可知，中心原子不同的钨系 Keggin 结构杂多酸 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$的酸强度大于对甲苯磺酸 0.58~1.84 个 H_0 单位。各种杂多酸之间其酸强度随杂多阴离子的负电荷的减少（中心原子价态的升高）而增大，即，$H_6CoW_{12}O_{40} < H_5BW_{12}O_{40} \sim H_5FeW_{12}O_{40} < H_4GeW_{12}O_{40} \sim H_4SiW_{12}O_{40} < H_3PW_{12}O_{40}$。这一规律可以从多阴离子与质子间的静电作用力随单位表面上多阴离子负电荷的减少得到解释。

Izumi 等人[15]采用 Hammett 指示剂法，在乙酸溶液中测定了不同浓度的 $H_3PW_{12}O_{40}$、$H_3PMo_{12}O_{40}$及对甲苯磺酸的酸强度，列入表 5-3 中。结果表明，在乙酸溶液中 HPA 的酸强度高于对甲苯磺酸。

表 5-3 HPA 和 TsOH 乙酸溶液的酸强度（25℃）①

酸	酸浓度 $mol \cdot L^{-1}$	双肉桂叉丙酮 $pK_a = -3.0$	苯亚甲基丙乙酮 $pK_a = -5.6$
$H_3PW_{12}O_{40}$	5.2×10^{-4}	+	−
	1.0×10^{-3}	+	−
	5.1×10^{-3}	+	−
	2.1×10^{-2}	+	−
$H_3PMo_{12}O_{40}$	5.5×10^{-4}	+	−
	1.1×10^{-3}	+	−
	1.1×10^{-2}	+	−
TsOH②	5.8×10^{-3}	−	−
	1.1×10^{-2}	−	−
	3.9×10^{-2}	±	−
	3.7×10^{-1}	+	−

① +：酸色；−：碱色；±：中间色。

② 对甲苯磺酸。

Kozhevnikov 等人[16]用同样方法测定了 $H_3PW_{12}O_{40}$在水溶液中的 H_0（+0.16，[HPA] = 5.0×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$）；在非水溶液中不同浓度的 $H_3PW_{12}O_{40}$、$H_4SiW_{12}O_{40}$及 H_2SO_4 的 H_0 测定结果表明，HPA 的浓溶液酸强度比 H_2SO_4 强 1~1.5 个 H_0 单位[16]（图 5-3）。

不同介质中测得的 $H_3PW_{12}O_{40}$酸强度整理于表 5-4 中。由表中数据发现，H_0 值顺序为：在水中 > 在乙腈中 > 在乙酸中；可见介质对酸强度的影响十分明显。这种影响可以从酸中质子对介质分子的亲合性，即介质分子的碱性：水≫乙腈 > 乙酸得到解释。

2. 测定质子解离平衡常数法

测定 HPA 在有机溶剂中的解离平衡常数 K_n，是表征 HPA 在溶液中酸性的又一重要方法。Kulikov 等人通过测定 HPA 在溶液中电导率的方法，得到了各种 HPA 在丙酮及乙酸中的质子解离平衡常数的负对数（pK_n），归纳列入表 5-5 中。

从表 5-5 数据发现，在丙酮中所测酸的强度顺序为（pK_1）。

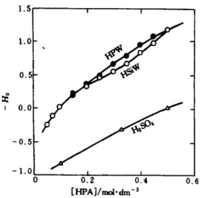


图 5-3 HPA 与 H_2SO_4 在有机溶剂中的 H_0 变化关系

$H_3PW_{12}O_{40} > H_4PW_{11}VO_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} \sim H_3PMo_{12}O_{40} > H_4PMo_{11}^{VI}Mo^{V}O_{40} \sim H_4SiMo_{12}O_{40} \sim H_4PMo_{11}VO_{40} \gg HCl > H_2SO_4 > HNO_3$。

表 5-4　介质对 $H_3PW_{12}O_{40}$ 酸强度的影响

介　　质	水①	乙　腈②	乙　酸③
$PW_{12}O_{40}^{3-}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	1.63×10^{-3}
H_0	+0.16	−2.14	−3.0

① Kozhevnikov 的数据[16]；② 著者数据[14]；③ Izumi 的数据[15]。

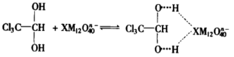
表 5-5　HPA 及简单无机含氧酸在丙酮和乙酸中的解离常数（pK_a）

酸	在　丙　酮　中			在乙酸中
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_1
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	3.0	4.0	4.8
$H_4PW_{11}O_{40}$	1.8	3.2	4.4	4.7
$H_5PW_{10}V_2O_{40}$	—	—	—	4.8
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2.0	3.6	5.3	5.0
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2.0	3.6	5.3	4.7
$H_4PMo_{11}^{VI}Mo^{V}O_{40}$	2.1	3.7	5.5	—
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	2.1	3.7	5.6	4.7
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.1	3.9	5.9	4.8
$H_4GeW_{12}O_{40}$	—	—	—	4.3
$H_4GeW_{11}VO_{40}$	—	—	—	4.7
$H_4GeW_{10}V_2O_{40}$	—	—	—	4.6
$HClO_4$	—	—	—	4.9
HBr	—	—	—	5.6
H_2SO_4	6.6	—	—	7.0
HCl	4.3	—	—	8.4
HNO_3	9.4	—	—	10.1

在乙酸中各种酸的强度顺序和在丙酮中相比，略有不同，但有一点是一致的，即 HPA 的酸强度均大于几种简单的无机含氧酸。测定方法及条件的不同，酸强度序列略有差别。但是，一般说来，中心原子一定时，W 系 HPA 的强度大于 Mo 系；配位原子一定时，酸强度按中心原子氧化态升高的顺序增大，即，Si(Ⅳ) ~ Ge(Ⅳ) < P(Ⅴ)；当配位原子部分被还原，被低价金属离子（如 V^{5+} 等）取代时，由于多阴离子负电荷的增大导致酸强度趋于降低。

3．测定杂多阴离子的碱性法

杂多阴离子的碱性是 HPC 的一个重要特征。为了考察 HPA 的酸强度，可间接测定杂多阴离子的碱性，其碱性愈强，对应的 HPA 的酸性就愈弱。Izumi 等人[15]根据 Barcza 和 Pope 的方法[17]，利用 NMR 光谱方法测定了杂多阴离子与水合三氯乙醛在有机溶剂（$C_6D_5NO_2$）中所形成的氢键强度，推测了杂多阴离子的碱性。多阴离子的碱性同水合三氯乙醛中质子的



化学位移有关，碱性愈大，质子的化学位移亦愈大，反之则相反。图 5-4 表示水合三氯乙醛

中质子的化学位移随杂多阴离子浓度的变化关系。在所测定的杂多阴离子中，$GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 的碱性最强，而 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 最弱，所得它们的酸强度序列为：

$$H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} \sim H_4GeW_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40} > H_4GeMo_{12}O_{40}$$

4．测定杂多阴离子软度法

杂多阴离子是一类体积很大的簇状阴离子，Keggin 结构杂多阴离子直径为 1.0 nm[18]，表面电荷密度很低[15]。故被称为软碱，其软度可测定。Izumi 等人[15]测定了杂多阴离子（X^{n-}）的银盐与碘化钠在水溶液中反应的平衡常数（K），即，

$$Ag_nX + nNaI \overset{K}{\rightleftharpoons} nAgI + Na_nX$$

反应的平衡常数 K 值反映了杂多阴离子的软度。K 值愈小，意味着杂多阴离子 X^{n-} 愈易与软的 Ag^+ 结合，说明 X^{n-} 愈具有较大的软度。表 5-6 为 25℃时上述反应的平衡常数的测定结果。

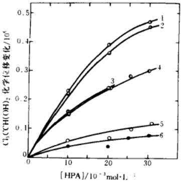


图 5-4 在 $C_6D_5NO_2$ 溶剂中杂多阴离子与水合三氯乙醛形成氢键强度的关系（37℃）

1—$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$；2—$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$；3—$[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$；4—$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$；5—$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$；6—$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$

5.1.4 固体杂多化合物的酸性测定

固体杂多化合物属固体酸的一种，其表面酸性的完整描述应包括酸中心的类型，即 Brönsted 型或 Lewis 型、酸量及强度的测定。值得注意的是，固体杂多化合物具有“假液相”特征，在讨论其酸性时，必须区别“体相酸度”和“表相酸度”。

1．质子在晶体中的状态

表 5-6 Ag_nX 与 NaI 在水溶液中反应的平衡常数（298K）

X^{n-}	$[X^{n-}]$ /10^{-3} mol·L^{-1}	[NaI] /10^{-3} mol·L^{-1}	K
$SiW_{12}O_{40}^{4-}$	2.26	9.04	0.001
$GeW_{12}O_{40}^{4-}$	2.26	9.07	0.004
$PW_{12}O_{40}^{3-}$	3.00	9.04	0.1
$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	2.88	8.97	3
$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$	2.26	9.03	4
NO_3^-	8.98	9.42	8
$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$	9.12	9.13	150
SO_4^{2-}	4.50	9.00	500

在讨论固体杂多化合物酸性前，有必要了解它们晶体中质子的存在状态及其与杂多阴离子间的作用情况。晶体结构测定结果表明，在 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ 结构中，质子化的二聚体水分子（$H_5O_2^+$）与相邻的杂多阴离子 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的端基氧 O_d 相连，如图 5-5 所示。二水合质子中 O—O 间距离由于氢键的形成明显减小（0.237 nm）。当加热时，6 个 H_2O 可以脱去，H^+ 直接键合到端基氧原子（$M=O_d$）上[19]。

根据 Lee 等人[19]的研究结果，$H_3PW_{12}O_{40}$中的 6 个 H_2O 可以被乙醇或乙醚分子取代，形成 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6R_2O$（R = H 或 C_2H_5），其中乙醚或乙醇分子与 H^+ 通过氢键以二聚体形式，即 $[C_2H_5O]_2H^+$ 或 $[C_2H_5OH]_2H^+$ 与多阴离子的端基氧（$W=O_d$）键合，得到类似于图 5-5 所示

的结构。

Spitsyn 等人[20]认为，杂多酸晶体中存在两种类型的质子：(1) 非定域水合质子。这种质子键合到整体杂多阴离子上，且可与水合壳层中的水分子质子迅速交换；(2) 定域在球型多阴离子的氧原子上的非水合质子。可见，水分子在晶体杂多酸质子结构中起重要作用。

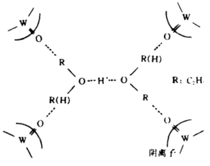


图 5-5　每个 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 吸收 6 个乙醇或乙醚分子的状态

具体来说，在杂多酸晶体中，质子所处状态至少有三种：①高水合试样中的质子；②以氢键结合到相邻杂多阴离子端氧上的二水合质子，即 $W=O_d\cdots H^+(H_2O)_2$ ($n=6$)；③直接键合到桥氧上的质子，即 W—O_b(c)(H)—W ($n=0$)。各种状态下的质子流动性不同，高水合试样中的质子易流动，无结晶水 ($n=0$) 状态下的质子与杂多阴离子以较强的键结合，具有低流动性的特征。各种状态下质子的流动性与均匀性顺序为① ≫② > ③。有关质子的定域中心，Kazanskii 等人提出，由于受弱的 $d\pi$-$p\pi$ 反馈键相互作用的影响，角形基团 M—O—M 的氧原子上的电子云密度最大，可成为质子定域中心。Misono 等人[19]通过 ^{31}P 高分辨固体 NMR 和 IR 研究，也提出质子优先键合到强碱性的桥氧上。Baba 等人[21]考察了 Ag-HPA 的 ^{1}H NMR 谱线宽度的可逆变化和引入氢的催化活性，得到质子流动性与催化活性间的关系。Siedle 及其合作者[22]报道了固体 HPA 的有趣行为，即在固态中发生下述氢化反应：

$$[(PPh_3)_2Ir(C_8H_{12})]_3PW_{12}O_{40}(\text{固}) + 9H_2 \longrightarrow [(PPh_3)_2IrH_2]_3PW_{12}O_{40}(\text{固}) + 3C_8H_{16}$$

2. 固体杂多酸的酸强度与酸量

杂多酸同其他固体酸一样，其强度可定义为：该固体表面将吸附于其上的中性碱分子转化为它的共轭酸的能力。如果反应是通过表面酸质子迁移到吸附质分子上，那么，酸强度可表示成 Hammett 酸度函数 H_0[23]：

$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$$

$$H_0 = pK_a + \log\frac{[B]}{[BH^+]}$$

其中 [B] 及 [BH$^+$] 分别表示中性碱（碱性指示剂）及其共轭酸的表面浓度，而 pK_a 则为平衡常数 K_a 的负对数 (pK_{BH^+})。如果反应的进行是由于吸附质分子传送一电子对给表面，那么，H_0 可表示为：

$$H_0 = pK_a + \log\frac{[B]}{[AB]}$$

其中 [AB] 表示中性碱分子和表面 Lewis 酸中心或电子对受体 A 作用后生成 AB 的浓度。

固体酸量一般表示为固体单位质量或单位表面积上所含酸中心的毫摩尔数 ($mmol\cdot g^{-1}$ 或 $mmol\cdot cm^{-2}$)。可通过测量已与固体酸作用的碱分子的量获得。下面扼要介绍 HPA 酸量的几种测定方法。

(1) 用指示剂的胺滴定法

用 Hammett 指示剂的胺滴定法是固体酸强度和酸量的主要测定方法之一。利用某些指示剂吸附在固体表面上所呈现的颜色，可测定表面酸强度。若指示剂呈酸式颜色，H_0 值应等

于或小于该指示剂的共轭酸的 pK_a 值。H_0 值越低相当于酸强度越大，即指示剂的颜色变化时的 pK_a 值越低，则固体酸的酸强度越大。例如，某固体酸能使苯叉乙酰苯变黄（$pK_a = -5.6$），而却不能使蒽醌变色，其酸强度函数必然在 -5.6 与 -8.2 之间。具有 $H_0 < -16.04$ 的固体酸将使表 5-7 中所有指示剂从碱性色变成酸性色。同样，不能使表 5-7 中所有指示剂变色的固体酸，其酸强度必然有 $H_0 > +6.8$。

表 5-7 测量酸强度用的碱性指示剂

指示剂	颜色		pK_a①	$[H_2SO_4]$②
	碱性形态	酸性形态		t% (w)
中性红	黄色	红色	+6.8	8×10^{-3}
甲基红	黄色	红色	+4.6	—
苯偶氮基萘胺	黄色	红色	+4.0	5×10^{-5}
p-二甲氨基偶氮苯	黄色	红色	+3.3	3×10^{-4}
2-氨基-5-偶氮甲苯	黄色	红色	+2.0	5×10^{-3}
苯偶氮二苯胺	黄色	紫色	+1.5	2×10^{-2}
结晶紫	蓝色	黄色	+0.8	0.1
对硝基苯偶氮-（对'胱基二苯胺）	橙色	紫色	+0.43	—
双亚肉桂基丙酮	黄色	红色	-3.0	48
苄叉乙酰苯	无色	黄色	-5.6	71
蒽醌	无色	黄色	-8.2	90
2,4,6-三硝基苯胺	无色	黄色	-10.10	98
(p-)对硝基甲苯	无色	黄色	-11.35	98③
间硝基甲苯	无色	黄色	-11.99	98③
对硝基氟化苯	无色	黄色	-12.44	98③
对硝基氯化苯	无色	黄色	-12.70	98③
间硝基氯化苯	无色	黄色	-13.60	98③
2,4-二硝基甲苯	无色	黄色	-13.75	98③
2,4-二硝基氟化苯	无色	黄色	-14.52	98③
1,3,5-三硝基甲苯	无色	黄色	-16.04	98③

① pK_a 为指示剂 B 的共轭酸 BH^+ 的平衡常数（$=pK_{BH^+}$）。

② 硫酸溶液中硫酸的质量分数，此硫酸溶液之酸强度恰等于相当的 pK_a 值。

③ 指示剂在室温时为一液体，其酸强度高于 100% 硫酸的酸强度。

由上法得到酸强度后，可立即进行胺滴定以测定固体表面上的酸中心数。该法系将固体酸粉末悬浮于苯等非极性溶剂中，用正丁胺进行滴定。使用不同 pK_a 值的各种指示剂可测定各种酸强度下的酸中心数。该法得到的酸量是 Brönsted 酸和 Lewis 酸的总和。因为在表面上无论质子给予体或电子接受体都可以和指示剂中的电子对（—$\dot{N}$=）或胺中的（:N≡）形成配位键。值得注意的是，该法存在着难以在带色试样上应用的缺点。因为在有色试样中无法观察指示剂的颜色变化。但这种困难可用分光光度法加以克服，或掺入一定量已知酸强度的白色固体予以稀释，也可用胺量热法测定有色固体酸样品的酸量[24]。

大竹等人[25]用 Hammett 指示剂法测得 12-钨磷酸的 $H_0 \leqslant -8.2$。这一结果得到了其他研究者的证实[26]。蔡天锡等人[27]用 Benesi 法测定了 12-钨磷酸及其盐的酸强度和酸量（表 5-8），得到了与大竹等人一致的测定结果。但该法所得 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的酸量（$H_0 \leqslant -8.2$ 时，$0.1mmol \cdot g^{-1}$）偏低于计算值（$1.04\ mmol \cdot g^{-1}$），同样对某些杂多酸盐的测定结果也略低于预测值。由此得出 Benesi 法虽可用来表征杂多酸（盐）的酸强度，但不能给出真实酸分布的结论。

表 5-8 用 Benesi 法测得的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 及其盐在各酸强度下的酸量

试样	酸量/mmol·g⁻¹					
	$H_0 \leqslant -8.2$	$H_0 \leqslant -5.6$	$H_0 \leqslant -3.0$	$H_0 \leqslant +3.3$	$H_0 \leqslant +4.8$	$H_0 \leqslant +6.8$
$Li_3PW_{12}O_{40}$	0	0	0	0.03	0.13	0.13
$Na_3PW_{12}O_{40}$	0	0	0	0.03	0.21	0.21
$Mg_{3/2}PW_{12}O_{40}$	0	微量	微量	0.04	0.25	0.45
$Ca_{3/2}PW_{12}O_{40}$	0	微量	微量	0.05	0.24	0.40
$Zn_{3/2}PW_{12}O_{40}$	0	0.01	0.02	0.05	0.30	0.40
$Cd_{3/2}PW_{12}O_{40}$	0	0.03	0.03	0.04	0.50	0.60
$Cu_{3/2}PW_{12}O_{40}$	—	0.03	0.08	0.15	0.65	0.73
$LaPW_{12}O_{40}$	微量	0.03	0.04	0.28	0.45	0.65
$FePW_{12}O_{40}$	—	0.03	0.13	0.38	0.90	1.00
$AlPW_{12}O_{40}$	微量	0.03	0.08	0.18	1.37	1.37
$H_3PW_{12}O_{40}$	0.10	0.83	0.83	1.05	1.25	1.25

当用 Benesi 法测得的 12-钨磷酸盐的总酸量（$H_0 \leqslant +6.8$ 时）与反荷离子的离子势（n/r）进行关联时发现，酸量与 n/r 几乎呈线性关系（图 5-6），这一结果为杂多酸盐的酸性起因提供了信息。

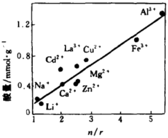


图 5-6 12-钨磷酸盐的酸量（$H_0 \leqslant 6.8$）与抗衡离子的离子势的关系

Okuhara 等人[28]用 Hammett 指示剂方法测定了 12-钨磷酸及其 $Cs_{2.5}$盐的 H_0，它们的 $H_0 \leqslant -13.16$，酸强度高于 HY 及 ZSM-5（表 5-9）。

许多研究结果表明，固体 HPA 不仅在非极性介质（或反应物）中具有较高催化活性，而且在诸如水、醇和羧酸等极性介质（或反应物）中也常常表现出高活性。因此，考察它们在与实际反应条件接近的溶剂中的酸强度具有实际意义。Izumi 等人[29]测定了 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 和 $Cs_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$ 在水及含水有机溶剂中的酸强度（表 5-10）。由表 5-10 数据可知，两种固体杂多酸盐的酸强度在三种不同的极性介质中均大于 H-ZSM-5，并且受介质的影响较为明显。

(2) 碱性气体吸附法

某碱性气体在酸中心上吸附时，吸附在强酸中心上的比在弱酸中心上稳定，也更难脱附，提高温度可将其从酸中心上脱附。而那些在弱酸中心上的将首先脱附。因此，从在不同温度下脱附的吸附碱相对量可测定酸中心强度。

表 5-9 Hammett 指示剂法测定的酸强度

催化剂①	指示剂的 pK_a②						
	-5.6	-8.2	-11.35	-12.70	-13.16	-13.75	-14.52
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (573K)	+	+	+	+	+	-	-
$H_3PW_{12}O_{40}$ (573K)	+	+	+	+	+	-	-
H-ZSM-5 (808K)	+	+	+	+	-	-	-
SO_4^{2-}/ZrO_2 (643K)	+	+	+	+	+	+	+
SiO_2/Al_2O_3 (723K)	+	+	+	+	-	-	-

① 括号内数字为前处理温度；② +：指示剂的酸色，-：为碱色。

指示剂：-5.6，苯叉乙酰苯；-8.2，蒽醌；-11.35，对硝基甲苯；-12.70，对硝基氯苯；-13.16，间硝基氯苯；-13.75，2，4-二硝基甲苯；-14.52，2，4-二硝基氟苯。

表 5-10 固体酸在极性介质中的酸强度①

固体酸	水				水-乙酸乙酯②			乙酸-乙醇③		
	pK_a	+1.5	+0.8	−3	+1.5	+0.8	−3.0	+1.5	+0.8	−3.0
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$		+	±	−	+	−	−	+	+	−
$Cs_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$		+	±	−	−	−	−	+	+	−
H-ZSM-5		+	−	−	−	−	−	−	−	−

① 用 Hammett 指示剂定性估算，+：酸色，−：碱色，±：中间色。

② 95%（w）乙酸乙酯。

③ 等摩尔混合物。

固体酸从气相中化学吸附的气体碱的量就相当于该固体酸表面的酸中心数。先将固体样品置于石英弹簧天平上，在一定温度下抽空后，引进有机碱蒸气使之吸附，若长时间抽空样品质量不变，那么遗留在样品上的碱量可作为化学吸附量。

近年来，碱性分子（如氨、吡啶、正丁胺等）的程序升温脱附（TPD）常用于表征固体表面的酸中心强度和酸中心数。脱附温度越高表明酸强度越大，反之则相反。酸中心数可从各个谱峰面积得到，有关 TPD 方法的实验详细操作可参考有关文献[30]。

各种碱性物质的吸附热当然可作为测量固体表面酸中心强度的一种手段。吸附热相当于酸中心强度。样品吸附碱性分子后，其微分热分析（DTA）及热重（TG）曲线可用来估算固体酸的酸中心强度和酸中心数[24]。

值得注意的是氨、吡啶和正丁胺虽然都广泛用作气体碱测定固体酸强度和酸量[24]，可是，氨与正丁胺分子中有与氮原子联接的氢原子，它们易于解离（例如，$NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + H^+$），所以，既可吸附于酸中心上，也可吸附于碱中心上。为此，三乙基胺曾被推荐用作吸附质。因为三乙基胺很难解离[31]，吡啶常用作碱性分子吸附在固体杂多酸上，从而测定其酸强度。

使用气体碱吸附-脱附的测定方法，优点是可在高温下测定固体表面酸量，或在催化剂实际操作条件下测定酸量。此法甚至可用于有色样品的测定。其缺点是，难于区别物理吸附和化学吸附，也难于区分不同酸强度中心的酸量。

吡啶、氨的热脱附[32]及^1H NMR 方法[20]测得固体 HPA 的酸强度顺序为（括号内数字为热脱附温度）：$H_3PW_{12}O_{40}$（592℃）> $H_4SiW_{12}O_{40}$（532℃）> $H_3PMo_{12}O_{40}$（463℃）> $H_4SiMo_{12}O_{40}$（423℃）。同溶液中所得到的酸强度顺序一致。杂多酸的酸强度可从杂多酸中氧原子上的电荷密度高低得到解释，即氧原子上的电荷密度高，酸强度小，反之则相反，XPS 测定结果[33]及量子化学计算结果[34]表明，含钼杂多酸中氧原子上的负电荷高于含钨杂多酸，当钨被钼取代时，球型氧原子上的电荷密度增大，其酸强度亦变弱。

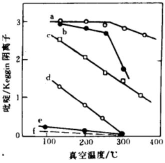


图 5-7 吡啶的程序升温热解吸（每 1 温度抽真空 1h）

a—$H_3PW_{12}O_{40}$；b—$H_3PMo_{12}O_{40}$；c—$NaH_2PW_{12}O_{40}$；d—$Na_3PW_{12}O_{40}$；e—$Cs_3PW_{12}O_{40}$；f—SiO_2-Al_2O_3

Auroux 等人[35]通过测量 NH_3 的吸附热，得到了与溶液中类似的酸强度顺序：$H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_6P_2W_{18}O_{62}$。

图 5-7 给出 12-钨磷酸（盐）和 12-钼磷酸（盐）的

TPD 结果。12-钨磷酸和 12-钼磷酸在 100~200℃抽空后，酸量无明显变化，吸附在每个杂多阴离子上的吡啶分子数与质子数（3 个）相同。当升高抽空温度时，吸附吡啶的分子数均有减少，$H_3PMo_{12}O_{40}$更明显。对 Na 盐来说，随着 Na 含量增加，酸强度和酸量都下降，表明 HPC 的酸性可通过形成酸式盐加以控制。酸量高于化合物的正常组成，例如，$Na_3PW_{12}O_{40}$，可能由于制备过程中部分水解所致。对 $Cs_3PW_{12}O_{40}$而言，由于很难水解，故酸量接近于零。据报道[36]，杂多酸盐的酸强度和酸量按下列顺序递减：

$$H > Zr > Al > Zn > Mg > Ca > Na$$

以上简介了固体酸强度及酸量的两种测定方法。此外，催化活性已用作测定酸强度和酸量的一种手段。例如，作为模型反应的异丙醇脱水活性或丁烯在过量空气存在下的异构化活性可作为一种测定某些氧化催化剂酸性的好方法。因为氧化催化剂表面积小，气体吸附法很难测出其酸性[37]。然而必须注意，从酸催化反应的活性测量，很难由此区别酸强度和酸量。近年来，随着核磁技术的发展，利用魔角旋转核磁（MAS NMR）技术使得酸性的定量研究得以实现。Freude 等人[38]曾用^{1}H MAS NMR 谱获得了有关沸石的 Brönsted 酸及其结构缺陷的重要信息[38]。吸附吡啶和吸附乙腈的高分辨^{15}N NMR 谱可用来检测 HY 沸石上的 B-酸和 L-酸中心。Al_2O_3、SiO_2 及 SiO_2-Al_2O_3 上表面羟基的酸强度、酸量以及其间距离都可由^{1}H NMR 谱加以估算[39]。

3. Brönsted 和 Lewis 酸中心

以上讨论了酸强度和酸量的测定方法，并没有对 Brönsted 酸和 Lewis 酸中心加以区别，所测得的只是某种酸强度下 B-酸和 L-酸之总和。为了研究杂多酸的催化作用，通常必须区别酸中心类型，即 B-酸或 L-酸。

从固体表面吸附氨和吸附吡啶的 IR 光谱中，可以区别 B-酸和 L-酸，进而分别估算其酸量。Basila 和 Kantner 曾提出，氨在 SiO_2-Al_2O_3 上的吸附形式有三种，即物理吸附氨，配位键合氨以及离子形式 NH_4^+。每种吸附态都可用相应的吸收谱带加以检测[40]。吡啶与表面形成配位键的谱带同吡啶离子的完全不同（表 5-11）。可根据这些实验结果区别固体酸表面上的酸中心类型。吡啶吸附在强 B-酸中心上时，以吡啶阳离子（$C_5H_5NH^+$）形式存在。而当它被吸附在 L－酸中心上时，以含有授-受键的配合物形式存在。Misono 等人[41]的研究结果表明，吡啶吸附在 HPA 的存在形式是吡啶阳离子，故认为 HPA 是纯 B-酸。而国内有关学者对此持有不同观点。

表 5-11　吡啶在固体酸上 1400~1700 cm^{-1}区间的红外谱带①[42]

吡啶氢键键合	吡啶配位键键合	吡啶阳离子
1400~1447（vs）	1447~1460（vs）	
1485~1490（w）	1488~1503（v）	1485~1500（vs）
		1540（s）
1580~1600（s）	1580（v）	1620（s）
	1600~1633（s）	1640（s）

① 谱带强度：vs，很强；s，强；w，弱；v，可变。

杂多酸盐吸附 NH_3 的 IR 谱表明，铝盐具有 L-酸性[43]。12-钨磷酸盐吸附吡啶的 IR 谱表明，Fe^{3+}盐、Mg^{2+}盐和 Na^+盐在 1450 和 1540 cm^{-1}都有很强的吸收，故认为它们同时存在 B-酸点和 L-酸点。随处理温度升高，1450 cm^{-1}吸收率逐渐增强，1540 cm^{-1}吸收逐渐减弱，说明前处理温度的改变影响 L-酸点和 B-酸点的比例。

用吡啶作吸附质的 IR 光谱法是目前广为应用的酸中心类型的可靠测定方法。最近报道，用吡啶吸附的^{13}C及^{15}N NMR 谱可测定 B-或 L-酸中心[44]。

5.1.5 氧化还原性

在 HPC 中配位原子一般以最高氧化态存在，因此具有氧化性，常用作氧化型催化剂。它们的氧化还原能力取决于组成元素。通常在溶液中的氧化性用极谱及循环伏安方法研究。Pope 等人[45]测定了 $XW_{12}O_{40}^{n-}$ 的极谱半波电位（$E_{1/2}$）得到如下氧化性序列：

$$PW_{12}O_{40}^{3-} > GeW_{12}O_{40}^{4-} > SiW_{12}O_{40}^{4-} > BW_{12}O_{40}^{5-} > CoW_{12}O_{40}^{6-} > CuW_{12}O_{40}^{6-}$$

随中心原子（X）氧化态升高（多阴离子负电荷增大）氧化性降低。当中心原子一定时，杂多阴离子的氧化性随配位原子的变化而变化，一般按 V > Mo > W 的顺序减小。著者们通过利用极谱及循环伏安方法，研究了 Keggin 及 Dawson 结构两个系列杂多化合物在溶液中的氧化还原行为，得到了它们的氧化还原序列。

溶液中多阴离子的氧化性可通过氧化还原电位的高低来评价，而对固体 HPC，这种方法则难以适用。通常采用 H_2、CO 及有机化合物还原的方法判断氧化性。具体包括在恒温下测定还原速率，程序升温还原（TPR）以及还原时产生的 ESR 信号等手段[1]。例如，H_2 还原 $H_3Mo_{12}O_{40}$的 TPR、IR 及 ESR 研究结果表明[1]，氧化还原反应按两步进行，第（1）步为 H_2 与多阴离子间的电子转移过程；第（2）步为 H_2 从多阴离子上夺取氧的过程，脱去的氧为多阴离子的桥氧。

$$XH_2 + PMo_{12}O_{40}^{3-} \xrightarrow{(1)} 2xH^+ + PMo_{12}O_{40}^{(3+2x)-} \xrightarrow{(2)} XH_2O + PMo_{12}O_{40-x}^{3-}$$

目前，有关多阴离子的氧化还原化学研究，主要通过电化学方法，集中在电子转移方面，而对氧转移反应的研究很少。近来，Kawafune 和 Matsubayashi 研究了氧原子的转移反应，报道了如下式所示的缺氧多阴离子的形成[46]。他们根据还原过程中 IR 光谱的变化认为多阴离子失去的是桥氧原子。同样，混配型及还原态多阴离子的氧转移反应也有报道[47]。这些研究结果，对于阐明氧化还原作用机理将是非常重要的。

$$PMo_{12}O_{40}^{3-} + PPh_3 \longrightarrow PMo_{12}O_{39}^{-} + Ph_3P=O$$

固体杂多化合物的氧化性，与在溶液中的行为不同，不仅与多阴离子的组成元素有关，而且，与反荷离子有密切关系。当用碱金属离子取代杂多酸中 H^+ 时，随取代量的增加氧化能力下降，当杂多酸的 Pd、Ag 及 Cu 盐还原时，首先抗衡离子被还原。因此，这些离子的氧化性反映了杂多酸盐的氧化性[48]。当用还原性气体评价固体 HPC 氧化性时，须注意是表面还是体相氧化性[1]。例如，H_2 在固体 HPC 表面解离生成 H^+ 和 e，由于它们快速向固体体相扩散，反映的氧化性为体相氧化性；而 CO 还原时，反应仅发生在表面，反映出的氧化性为表面氧化性。

氧化还原可逆性的研究对考察氧化还原机理十分必要。在溶液中通过极谱和循环伏安法考察了各系列 HPC 的可逆性[49,50]；在固态时，若 HPC 的还原程度很低或属表面型还原时，倾向于可逆氧化还原[1]。$PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ 中^{51}V NMR 研究结果表明，还原时 V 从多阴离子中脱落下来。

5.1.6 吸收性与假液相特征

1．吸收特性

固体 HPC 的吸收性取决于 HPC 自身性质和吸收分子的性质。杂多酸及其 A 组盐的吸收性大于 B 组盐。吸收分子的极性（或碱性）及体积对 HPC 的吸收性有显著影响。

图 5-8 为 $H_3PW_{12}O_{40}$对各种分子的吸收速度。由图 5-8 发现，①吸收速度随分子碱性（pK_a）的增大而增大；②碱性相同时，吸收分子体积越小吸收速度越大[51]。反映了固体杂多化合物柔软的二级结构。

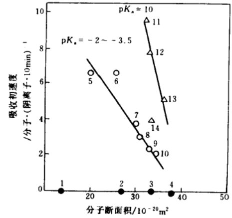


图 5-8 $H_3PW_{12}O_{40}$的吸收速度和吸收分子碱性及体积的关系

1—乙烯；2—CH_2Cl_2；3—苯；4—甲苯；5—甲醇；6—乙醇；7—丙醇；8—异丁醇；9—1，4-二氧六环；10—丁醇；11—丙胺；12—异丙胺；13—丁胺；14—吡啶

杂多酸的吸收性能随反荷离子的不同而大幅度变化，如表 5-12 所示，将 H^+ 换成 Na，1，4-二氮杂苯，1,3,5-三氮杂苯阳离子时，吸收性明显下降。对化学计量的 12-钨磷酸铯（$Cs_3PW_{12}O_{40}$）来说，甚至连吡啶也不吸收，表明使反荷离子定量变化可以控制吸收性能。在 12-钨磷酸的酸式铯盐（$Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$）中，随 x 的增加，吸收性缓慢下降[1]。吸收性的这种变化对催化剂活性及选择性有很大影响。

乙醇和吡啶分子在 HPC 上的吸收性研究得较充分[19]。乙醇分子可迅速吸收到自由酸的体相内；吡啶虽易于吸收，但它的脱附需要高温。控制条件可生成均匀的吡啶盐（吡啶：质子 = 1:1 和 2:1），脱附后立方结构（二级结构）保持不变[1]。

固体杂多酸吸收分子的数量倾向于质子的整数倍，形成稳定的二级结构。在 301K 下吸收乙醇分子的结果示于图 5-9 中[19]，在较高温度和压力下，过程是迅速且为可逆的，直到乙醇分子与质子的比例在 2:1 以下，晶格常数略微增大，在 2:1 以上时，晶格开始明显增大。

表 5-12 $H_3PW_{12}O_{40}$及其盐的吸收特性（室温）

抗衡离子 / 吸收分子	H_3	Na_3			Cs_3
	+	+	+	+ −	−
C_2H_5OH	+	+	+	+ −	−
$(C_2H_5)_2O$	+	−	+ −	−	−
$P(C_2H_5)_3$	+	+ −	+	−	−
CH_2Cl_2	−	−	−	−	−
C_6H_6	−	−	−	−	−

注：+体相内吸收，−仅表面吸收。

2. “假液相”模型

(1) 建立依据

Misono 等人[52]基于以下几点根据，提出了 HPC 的假液相模型。

①在考察 HPA 的含水量，表面积与催化活性关系的过程中，发现在研钵中研磨含水 HPC 时结晶水渗出，放一段时间又吸湿变成水溶液。

②据 IR 测定，杂多阴离子的结构不受结晶水及抗衡离子的影响。当结晶水量和反荷离子改变时，HPC 的 XRD 谱却明显不同，由此提出一级结构稳定，二级结构易变的观点。

③吸收吡啶的杂多酸 IR 光谱测定结果表明，出现了吡啶阳离子的 IR 振动吸收峰[52]。比较吡啶与杂多阴离子吸收强度发现，吡啶分子数与阴离子中质子数近似相等。由此推测，若只是表面吸附则难以解释这一事实。因此，通过用吡啶直接滴定杂多酸，测定所得沉淀的量，以及微量分析等手段，证明被吸收的吡啶分子数与整个体相中质子的量是一致的。即生成了 $(HPy)_3^+PMo_{12}O_{40}$。这些事实是假液相模型建立的直接依据。

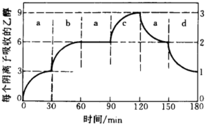


图 5-9 $H_3PW_{12}O_{40}$在 301K 时吸收乙醇，乙醇压力（kPa）
a—0.47；b—1.7；c—6.0；d—0

④微孔测定表明，吡啶在 HPA 中的吸收，不是在微孔内表面上的吸收，而是吸收在杂多阴离子间隙中。伴随吡啶的吸收，杂多酸晶格体积增大。

(2) 模型概要

基于上述实验事实，Misono 等人[52]认为既然含氮的碱性分子和水分子可以容易地进出 HPA 的体相内，那么，通过控制条件反应分子也同样具有这种性能，催化反应在体相内发生也是自然的。因此，1979 年 4 月在美国化学会催化年会（ACS/CSJ），同年 7 月日、法触媒讨论会以及 1980 年第七届国际催化会议（7ICC）上先后报告了 HPC 的“假液相”（Pesudo liquid phase）模型。

假液相模型的基本观点是：体相内杂多阴离子间具有一定空隙，反应分子可吸收到体相内部，伴随这种吸收，杂多化合物从坚硬的固体向类似浓溶液那样的柔软结构变化。在体相内，反应分子的扩散，阴离子的重新排列，使反应类似于在溶液中进行一样。即相当于固体与溶液之间的一种浓溶液，被称为假液相。

值得注意的是，杂多酸催化剂并不是在所有情况下都具有假液相特征。形成假液相的倾向与杂多化合物组成（特别是反荷离子）以及反应分子的性质、反应条件有关。通常，HPA 及 A 组盐易形成假液相；B 组盐具有阳离子半径及表面积大的特点，使得二级结构坚硬，难以形成假液相；极性或碱性分子以及体积小的分子易被吸收到体相内，形成假液相。

(3) 表面型反应与体相型反应

如上所述，形成假液相的倾向同许多因素有关。由此不难预想，催化反应可以在催化剂表面和体相内部两种情况下进行。1980 年 Misono 等人[52]根据有关实验事实，将在固体 HPA 上进行的催化反应分成表面型反应和体相型反应两种类型[52]。其中体相型反应包括体相型（Ⅰ）和体相型（Ⅱ）。表 5-13 总结了 HPC 的非均相催化反应类型。

表 5-13 三种类型的非均相催化作用

类 型	注 解	实 例
表面型	普通类型，反应发生在表面上，速度∝表面积	醛及 CO 的氧化反应
体相型（Ⅰ）	假液相反应，反应物被吸收在固体体相内，并在体相内反应，速度∝体积（质量）	低温下醇脱水反应
体相型（Ⅱ）	反应主要发生在表面，但通过氧化还原载体的扩散，体相内也进行反应，速度∝体积（质量）	脱氢氧化及氢的氧化反应

表面型是通常的非均相催化作用。体相型（Ⅰ）是在相对低温下，在杂多酸及其A组盐上的酸催化反应。体相型（Ⅱ）被用来讨论高温催化氧化反应以及在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 上脱氢氧化机理[52]。为了更直观地反映三种类型的反应，了解反应分子与多阴离子间作用情况，请参照图5-10。



图5-10 表面和体相型反应模型

(a) 表面型；(b) 体相型（Ⅱ）；(c) 体相型（Ⅰ）

⊕ 反应物；-⊕- 产物；○● 氧化还原载体

(4) 假液相模型的意义及应用

①催化活性与选择性的提高。在假液相中体相内的活性物种也与反应有关，在假液相体相内的所有质子均可参与反应，而且体相内的多阴离子同类似正碳离子的反应中间体配位，使之稳定，所以，反应活性与选择性显著提高。

②通过反应场进行分子识别。沸石具有对分子形状选择性特征，杂多酸也具有分子识别性。但这种识别性是指对分子的碱性与极性，即分子气氛选择性。

③有利于在分子水平上对固体催化剂进行研究，HPA与普通固体催化剂相比，催化剂的变化不仅限于表面，还扩大到体相整体。因此，分光光度法等各种近代测试手段均适用。此外，多阴离子具有固体催化剂的簇状模型，易于在分子或原子水平上进行讨论。

④同其他现象的关联。一般结晶水的数目随温度、水蒸气压的变化是不连续的（相转移)。而杂多酸，不仅结晶水而且假液相中的醇分子也具有相转移的性质。此外，假液相中的分子行为可从溶剂效应的角度来考察。这与牧岛等人[53]的“表层反应学说”以及“离子导体中的假液体模型”具有共同点。

5.2 均相酸催化作用

HPC作为均相体系的酸催化剂适用于多种类型的有机反应，如表5-14所示，对烯（炔）水合、酯化、酯交换、酯（羧酸）分解、烷基化、脱烷基化、乙酸的酸解、聚合、缩合（聚）及环氧化物的醚化等类型反应，HPC是有效的催化剂。下面通过分析一些典型的均相酸催化反应实例，包括几个工业过程，阐述HPC在均相体系中的酸催化行为。

5.2.1 不饱和烃的水合反应

如表5-14所示，不饱和烃的水合反应包括烯烃水合生成醇和炔烃水合生成酮两种类型反应，是工业上生产醇和酮的一种方法。

由烯烃水合生产醇，工业上通常使用 H_2SO_4 为催化剂，众所周知，H_2SO_4 严重腐蚀设备、污染环境。1972年，日本德山曹达公司开发了以12-钨硅酸取代 H_2SO_4 催化丙烯直接水合生产异丙醇的新工艺；在低浓度HPA溶液（10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$）中，比在 H_2SO_4（$[H^+]$ 相等）中丙烯水合速度快2~3倍。丙烯选择性大于99%。推测反应机理为：

表 5-14 均相酸催化反应

	反应	催化剂	温度/℃	S①(%)	A②	文献
水合	异丁烯 + H_2O → 叔丁醇	PW_{12}	40 ~ 80	—	—	[54]
	正丁烯 + H_2O → 丁醇 - 2	PW_{12}	100	—	—	[55]
	$RCH=CH_2 + H_2O$ → $RCH(OH)CH_3$	PW_{12}, SiW_{12} PMo_{12}	170 ~ 350	95 ~ 99	2 ~ 4	[56]
	$C_6H_5C\equiv CH + H_2O$ → $C_6H_5COCH_3$	PW_{12}, PMo_{12}	60	—	100	[57]
酯化	$RCH=CH_2 + R'COOH$ → $RCH(OOCR')CH_3$	PW_{12}	20 ~ 140	100	30 ~ 90	[58]
	异丁醇 + 丙酸 → 丙酸异丁酯 + H_2O	XW_{12}	70	100	—	[11]
	乙酸 + 乙醇 → 乙酸乙酯 + H_2O	PW_{12}, SiW_{12}	80 ~ 90	100	—	[9]
	邻苯二甲酸酐 + 2R-OH → DBP + H_2O	PW_{12}, SiW_{12}	125 ~ 130	100	—	[59]
酯交换	乙酸正丁酯 + 乙醇 → 乙酸乙酯 + *n*-丁醇	PMo_{12}, PW_{12}	110	—	4 ~ 10	[60]
	丙酸异丁酯 + *n*-丙醇 → 丙酸丙酯 + 异丁醇	XW_{12}	70	~100	1.5 ~ 3	[11]
	丙酸异丁酯 + 乙酸 → 乙酸异丁酯 + 丙酸	XW_{12}	70	~100	8 ~ 9	[11]
分解	丙酸异丁酯 → 异丁烯 + 丙酸	XW_{12}	128	~100	60 ~ 100	[11], [14]
	$C_6H_5(CH_3)_2COOH$ → $C_6H_5OH + CH_3COCH_3$	PMo_{12}	25 ~ 60	>99	>100	[61]
烷基化脱烷基化	对甲酚 + 异丁烯 → 抗氧剂 264	HPA - 7	80 ~ 100	>90	2	[62]
	抗氧剂 264 → 异丁烯 + 2-异丁基, 4-甲基苯酚	PW_{12}, SW_{12}	118	97	>100	[63]
乙酸酸解	THF + HOAc → $AcO(CH_2)_4OAc + H_2O$	PW_{12}, PMo_{12}, SiW_{12}	95	—	>100	[15]
	$THF + Ac_2O$ → $(AcOCH_2CH_2CH_2CH_2)_2O$	PW_{12}, SiW_{12} GeW_{12}	50	89 ~ 95	>10^3	[15]
	$(C_4H_9)_2O$ + HOAc → $C_4H_9OAc + H_2O$	PW_{12}, SiW_{12}, PMo_{12}	118	—	100	[15]
聚合	$THF \xrightarrow{H_2O} HO\{(CH_2)_4O\}_nH$ (PTMG)	PW_{12}	60	—	—	[64], [54]

续表

	反　　应	催化剂	温度/℃	S①(%)	A②	文　献
缩合(聚)	2 苯酚 + 丙酮→ 双酚 A + $2H_2O$	HPA	60～90	>98	—	[4],[65]
	苯酚 + H_2SO_4→ 双酚 S + $2H_2O$	HPA	150～180	>90	—	[4]
	苯甲醛 + 2 甲醇→ 	PMo_{12}	25	—	—	[66]
	苯乙烯 + 2HCHO→ Ph - 	PMo_{12} PW_{12}	45	—	50	[2]
	3HCHO ⟶ $(CH_2O)_3$	HPA	80～90	>95	—	[4]
环氧化物醚化	$\underset{\backslash\ O\ /}{CH_2—CHCH_2Cl}$ + HOAc→ $AcOCH_2CH(OH)CH_2OAc$	PW_{12}, PMo_{12} SiW_{12}, GeW_{12}	30	～100	10^3	[15]
	$\underset{\backslash\ O\ /}{RR'C—CHCH_2Cl}$ + R″OH→	PW_{12}, PMo_{12}	50	95～97	—	[67]
	RR′C(OR″)CH_2OH + RR′C(OH)CH_2OR''	SiW_{12}				[67]

① S 代表选择性；② A 为 H_2SO_4 催化剂活性的倍数。

$$C—C=C + H_3O^+ \xrightleftharpoons{快} [\,C—\underset{\vdots\atop H}{C}=C\,]^+ + H_2O$$

$$[\,C—\underset{\vdots\atop H}{C}=C\,]^+ \xrightleftharpoons{慢} [C—\overset{+}{C}—C]$$

$$[C—\overset{+}{C}—C] + 2H_2O \xrightarrow{快} C—\underset{|\atop OH}{C}—C + H_3O^+$$

在极稀溶液中的反应速度为：

$$v = k\ [C_3H_6]\ [H_3O^+]$$

这一新工艺克服了 H_2SO_4 催化剂存在的严重腐蚀设备和反应速度慢的缺点。1972 年建成了世界上第一个 HPA 催化的新工艺——年产 5 万吨异丙醇的 HPA 催化工艺。

随着生产甲基丙烯酸甲酯的丙酮氰醇法逐步被异丁烯（叔丁醇）直接氧化法所取代，大规模提供叔丁醇在工业上显得十分重要。叔丁醇通常采用 C_4 馏分中的异丁烯选择性地水合直接生产。因此，提高催化剂对 C_4 馏分中异丁烯水合选择性，生产、分离出符合甲基丙烯酸甲酯生产工艺要求的叔丁醇是至关重要的。

如表 5-1 所示，1984 年，日本旭化成化学工业株式会社使用高浓度的 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 为催化剂，使 C_4 馏分中异丁烯选择性地水合生产叔丁醇技术以 5.6 万吨/年的规模实现了工业化生产。

该工艺所用原料气（C_4 馏分）组成见表 5-15，其中异丁烯含量约 40%～50%。催化剂浓度（$[H_3PMo_{12}O_{40}] = 0.15～0.8\ mol·L^{-1}$）的上限相当于 50%（$w$）。反应是在加压条件下的水合异丁烯的双液相体系中进行。生成的叔丁醇溶于水相，易于同未反应的异丁烯层（有机

相）分离。采用逆流反应器，异丁烯的转化率达90%以上。而 C_4 中正丁烯的转化率低于0.1%。HPA 可循环使用，所得叔丁醇可直接供甲基丙烯酸生产工艺使用。

表 5-15　原料气（C_4）中各组分含量/%（w）

成　分	含量	沸点（℃，0.101 MPa）	成　分	含量	沸点（℃，0.101 MPa）
C_3	0.1	—	正丁烷	8.2	-0.5
异丁烷	2.7	-11.7	反 2-丁烯	9.9	0.88
异丁烯	48.0	-6.9	顺 2-丁烯	7.2	3.72
1-丁烯	22.4	-6.25			

图 5-11 和图 5-12 分别为水合活性及反应级数与酸浓度的关系。

由图 5-11 可见，几种杂多酸对异丁烯的水合速度比简单含氧酸催化剂快 10 倍以上；对简单的含氧酸为一级反应，对 HPA 来说，随浓度的增加，反应级数连续增至二级（图 5-12），表明高浓度 HPA 溶液中杂多阴离子的特殊作用。归纳起来，高浓度 HPA 对异丁烯水合反应具有非常高的催化活性是基于以下三个原因：①异丁烯溶解度增大。当 $H_3PM_{12}O_{40}$（M = Mo 或 W）浓度增加到 0.5 mol·L^{-1}时，异丁烯溶解度（40℃）增至 6×10^3 mol·L^{-1}，而当 HNO_3 和 $HClO_4$ 的浓度增大时，异丁烯溶解度变化则很小；②酸强度函数($-H_0$)值增大。在［H^+］相同条件下，HPA 比简单无机酸高 0.3 个（$-H_0$）单位；③杂多阴离子与异丁烯配位使其活化，在 HPA 溶液中，表观活化能降低 12.54 kJ·mol^{-1}，速度方程为：

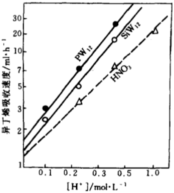


图 5-11　异丁烯的水合活性与（H^+）关系图

（反应温度 39℃）

$PW_{12} = H_3PW_{12}O_{40}$

$SiW_{12} = H_4SiW_{12}O_{40}$

$$r = k\,[H^+]\,[HPA]\cdot[异丁烯]$$

高选择性表现在 C_4 馏分中 1-丁烯的反应活性极低，几乎不生成低聚物。在一定温度和浓度范围内，异丁烯、1-丁烯及水同杂多阴离子的竞争配位作用，大大地抑制了 1-丁烯水合生成仲丁醇以及异丁烯二聚生成二聚异丁烯的过程。此外，杂多阴离子与丁烯间无酯生成，也就排除了酯分解过程。

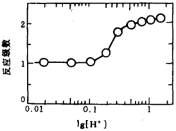


图 5-12　反应级数与［H^+］关系

催化剂：$H_4SiW_{12}O_{40}$

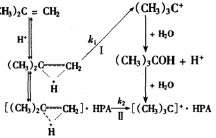
催化剂寿命长，在工业生产过程中，如何提高催化剂的稳定性，延长使用寿命，是个关键性问题。该工艺通过使 HPA 部分还原或与 H_3PO_4 及含氧有机物（如叔丁醇及二氧六环等）共存有效地抑制了 HPA 的热分解。即下面平衡左移[68]

$$H_3PMo_{12}O_{40} + 6H_2O \rightleftharpoons PMo_9O_{31}\ (H_2O)_3 + MoO_3\cdot H_2O$$

腐蚀性低，HPA 在溶液中直接与不锈钢反应釜接触，其表层形成了一层钝化膜，对反

应釜起到了保护作用。

异丁烯水合反应机理：



一般的质子酸催化将按途径Ⅰ进行，而对 HPA 来说，杂多阴离子参与反应，同质子化的烯烃配位生成稳定的中间配合物，以达到降低活化能，加速反应的目的。

5.2.2 酯分解及与酯相关的反应

在有机反应中，与酯相关的反应大致可分为酯分解、酯交换及酯化等反应类型，由于酯为极性有机溶剂，在工业上具有广泛用途。而且 HPA 通常易溶于这类体系中。因此，在均相体系中，HPA 催化酯化、酯分解及酯交换等类型反应的研究已有大量文献报道[11,9,58,59]。

著者们报告了以 HPA 为催化剂合成邻苯二甲酸二丁（辛）酯（DBP 和 DOP）及连续法合成乙酸乙酯的研究结果[59,9]。发现 $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 等 HPA，对上述反应具有较高的催化活性和选择性。邻苯二甲酸酐及醋酸转化率高达 97% 以上，DBP 和乙酸乙酯的选择性均大于 99%。在连续法合成乙酸乙酯的反应中，连续运转 90 天未见 HPA 活性明显降低，为在工业上连续生产乙酸乙酯提供了依据。推测了苯酐与 n-丁醇酯化反应的两步机理，即包括快速进行的二级不可逆单酯化和二级可逆的双酯生成两步反应[59]。

DOP 是目前用量最大的增塑剂之一，用钼、钨 HPA 为催化剂，在 160℃ DOP 得率可达 97%[59]。

乙酸异戊酯是一种用途广泛的有机溶剂。还可用于生产涂料、香料及化妆品等。用 HPA 催化的最佳选择性为 99%，转化率达 100%[69]。

最近，在均相反应体系中，考察了中心原子不同的钨系 Keggin 结构 HPA（$H_\alpha XW_{12}O_{40}$，X = P，Si，Ge，B 和 Co）和 Dawson 结构 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 对酯分解，酯交换以及酯化反应的催化特性[11]。所选的四个模型反应用反应式（1），（2），（3），（4）表示：

$$(CH_3)_2CHCH_2OCOC_2H_5 \xrightarrow{128℃} (CH_3)_2C=CH_2 + C_2H_5COOH \quad (1)$$

$$(CH_3)_2CHCH_2OCOC_2H_5 + CH_3COOH \xrightarrow{70℃} (CH_3)_2CHCH_2OCOCH_3 + C_2H_5COOH \quad (2)$$

$$(CH_3)_2CHCH_2OCOC_2H_5 + n\text{-}C_3H_7OH \xrightarrow{70℃} C_3H_7OCOC_2H_5 + (CH_3)_2CHCH_2OH \quad (3)$$

$$(CH_3)_2CHCH_2OH + C_2H_5COOH \xrightarrow{70℃} (CH_3)_2CHCH_2OCOC_2H_5 + H_2O \quad (4)$$

由均相反应的动力学方程求得各反应的速度常数整理在表 5-16 中，对反应（1）来说，

表 5-16 反应（1）～（4）的速度常数

催化剂	n①	速度常数②			
		反应（1）③	反应（2）④	反应（3）④	反应（4）④
HPW	0	11.9	0.09	1.5	4.9
	30	3.7	0.9	1.2	3.8
	6	—	—	1.5	4.8
HSiW	0	7.3	0.08	—	—
	22	4.5	0.8	1.1	3.3
HGeW	0	7.2	0.03	—	—
	7	—	—	1.1	3.3
HBW	0	5.8	部分溶解	—	—
	15	—	—	0.8	3.2
HCoW	0	2.4	部分溶解	—	—
	19	—	—	0.7	2.3
HP_2W_{18}	0	3.5	0.03	—	—
	32	—	—	0.8	2.7
PTS⑤		<0.1	0.1	0.8	6.4
H_2SO_4	<0.1	0.5	3.2		

① $H_xXW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 或 $H_6P_2W_{18}O_{62}\cdot nH_2O$ 中的 n。

② 每摩尔 H^+ 的速度常数（H^+ – mol）。

③ 速度常数单位：$min^{-1}.H^+ - mol^{-1}$。

④ 二级反应速度常数：$mol^{-1}.L.\ min^{-1}.\ H^+ - mol^{-1}$。

⑤ PTS：对甲苯磺酸。

HPA 的催化活性明显高于 H_2SO_4 和 PTS；在无水 HPA 间活性序列为：HPW（11.9）> HSiW（7.3）～HGeW（7.2）> HBW（5.8）> $H_6P_2W_{18}O_{62}$（3.5）> HCoW（2.4）；反应（2）的速度常数对体系中的含水量非常敏感，受水控制；反应（3）和反应（4）则不同于反应（1）和反应（2），如表 5-16 所示，各催化剂间速度常数无大的差别。认为各反应基质的酸碱性不同，对催化活性产生不同影响所致。在反应（1）中，无水 HPW 比 H_2SO_4 和 PTS 活性高 100 倍。表明它们的酸强度明显不同，各 HPA 间的活性差别亦反映了它们的酸强度的不同，反应（1）的 HPA 活性对 $-H_0$ 作图发现（图 5-13），活性随酸强度的增大呈线性增高。由此认为在反应（1）中，HPA 为一般的质子酸催化剂，活性差别反映了它们酸强度的不同，杂多阴离子的软度，即杂多阴离子与反应中间体阴离子间形成配位中间体的作用并不重要；在反应（3）和反应（4）中，醇分子直接参与反应，它们的碱性顺序为：水 > 醇 > 乙酸[70]。因此，质子首先加合到醇分子上，使各催化剂溶液的酸强度相近。在此我们称为醇的“拉平效应”。同样，由于“水的拉平效应”使所有的强酸减小至同样酸性的事实已有报道[71]。

水的影响在 HPA 催化反应中是十分重要的，通过调节催化剂的结晶水数目以及向反应溶液中添加适量水可控制水的浓度。如图 5-14 和图 5-15 所示，反应（2）的活性则随含水量的增大而增高。关于水的影响，一般认为由于水分子与质子配位，使溶液的酸强度减弱，进而活性降低。然而，对某些反应，溶液中含有一定量水时，反应速度则明显加快[72]。表明反应类型及结晶水量不同时，水可起到抑制剂和促进剂两方面作用，有待深入研究。

由表 5-16 可知，含水杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 30H_2O$ 的催化活性比无水 $H_3PW_{12}O_{40}$ 高 10 倍。以水对反应（2）的促进效果为基础，提出图 5-16 所示的反应机理：水起到助催化剂的作用。即水与丙酸异丁酯反应生成异丁醇与丙酸，异丁醇再与乙酸反应生成乙酸异丁酯和水。此途径通过测定丙酸异丁酯水解以及异丁醇与乙酸的酯化反应速度得到认证[11]。

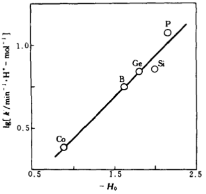


图 5-13 酯分解活性与 $-H_0$ 的关联
($H_nXW_{12}O_{40}$, X = P, Si, Ge, B 和 Co)

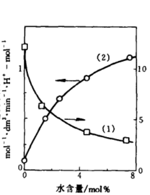


图 5-14 反应 (1)、(2) 的活性与含水量的关系 (HPW)

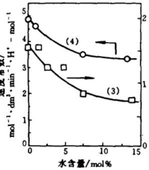


图 5-15 反应 (3)、(4) 的活性与含水量的关系 (HPW)

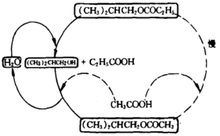


图 5-16 水存在下反应 (2) 进行的历程

5.2.3 烷基化与脱烷基化反应

有关 HPA 催化的烷基化和脱烷基化反应主要集中在非均相体系中，在均相体系中的反应报道较少。姚胜等人[73]在研究 HPA 催化烷基苯与苯乙烯反应时发现，$H_3PMo_{12}O_{40}$具有较高的催化活性与选择性，见表 5-17。

不同的几种 Keggin 结构 HPA 催化活性评价结果表明，其活性顺序为 $PMo_{12} > PW_{12} > SiMo_{12} > SiW_{12}$。中心原子和配位原子对这类反应活性均有影响，其活性顺序与酸强度顺序不一致。

脱烷基化研究集中于多取代酚的脱烷基化反应，主要结果示于表 5-18 中。

5.2.4 环氧化物开环反应及开环聚合反应

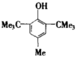
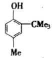
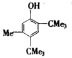
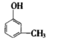
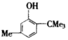
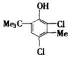
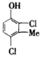
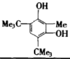
如表 5-14 所示，环醚在 HPA 作用下，可发生开环或开环聚合反应，通常 HPA 在非水溶剂中比在水溶剂中活性高。例如，$H_3PW_{12}O_{40}$及 $H_4SiW_{12}O_{40}$对  + $2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO(CH_2)_4OCOCH_3$ 的反应，比对甲苯磺酸的活性高 100 倍以上[15]。

表 5-17　$H_3PMo_{12}O_{40}$催化几种烷基苯的烷基化结果

烷基苯	苯乙烯转化率	选择性/%	
	mol%	烷基化产物	苯乙烯二聚物
苯	88.9	8.3	91.7
甲苯	70.2	25.3	24.7
邻二甲苯	100.0	73.2	26.8
间二甲苯	100.0	85.7	14.3
对二甲苯	83.3	16.0	84.0
1，3，5-三甲苯	100.0	68.8	31.2

注：反应温度 70℃；反应时间 3h，催化剂用量 1×10^{-3} $mol\cdot L^{-1}$，苯乙烯浓度 0.77$mol\cdot L^{-1}$。

表 5-18　脱烷基化反应的主要结果

反应物	反应温度 ℃	转化率 %	产物分布	文献
 ①	150	75.8	 (90.2%)	[9]
 ①	160	74.5	 (92.5%)  (0.3%)	[9]
 ①	200	95		[9]
 ②	210	96.5		[9]

① 12-WSi 酸。

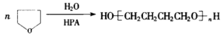
② 12-WP 酸。反应时间 2h；括号内数据为选择性。

聚丁二醇（PTMG）是生产聚氨酯及聚酯弹性材料的重要原料。聚氨酯在塑料、合成橡胶、合成纤维、硬质、软质泡沫塑料、胶粘剂以及涂料等方面是有着广泛发展前途与应用的新型材料。自 1933 年德国首先发现聚氨酯以来，有关聚氨酯生产的专利不断出现。1952 年聚氨酯开始工业化，1972 年国际异氰酸酯协会成立，以协调各国异氰酸酯的生产，从而使聚氨酯生产工业化出现国际化趋势。由于聚氨酯应用广泛，消耗量逐年剧增。1987 年全世界消耗量 415 万吨，1991 年达到 450 万吨，1995 年预计达 500 万吨，年增长率达 3%～4%。

本世纪 50～60 年代，PTMG 是通过 THF 在阳离子树脂作用下开环聚合制得，一般要求分子量在 600～3000 之间。两个端基为羟基。一般采用醋酸酐-高氯酸、氟磺酸（FSO_3H）及发烟硫酸三种强酸催化剂制备。用第一种催化剂制得的聚四氢呋喃是以醋酸酯基（—OAc）为端基，使其转化成羟基，需进一步水解，并且催化剂难以循环使用；使用第二种催化剂时，虽然产物的端基为羟基，但反应液在水解时产生 HF，严重腐蚀设备，而且催化剂用量

大，产生大量废水难以处理；第三种催化剂制得的 PTMG 端基为羟基，但分子量为 1000 左右，不易再加水。以上三种催化剂制备 PTMG 时均需两步完成，同时，催化剂难以循环使用；反应体系中的水易使催化剂失活；得不到所需分子量的产物。因此，选择性能优秀的催化剂一直是研究的重要课题。

1987 年，日本开发了 HPA 催化生产 PTMG 的新工艺，成功地实现了批量工业化生产（见表 5-1）。反应方程式为：



(THF)　　　　(PTMG)

同传统工艺相比，该工艺具有以下优点：

①产物具有品位高的特点，平均分子量为 800～3500，完全满足应用的要求；

②水存在下，一步聚合得到端基为羟基的 PTMG，不产生醋酸酐存在下的副产物，无需废液处理，简化了工艺流程；

③HPA 催化剂可通过简单的分层得以分离，可循环使用；

④HPA 在反应条件下，对设备腐蚀性小，易于在工业化生产中实施。

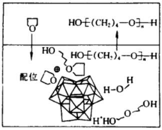


图 5-17　THF 聚合成 PTMG 的相转移聚合过程[29]

研究发现，HPA 的稀溶液对 THF 的开环聚合几乎无活性；$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 中结晶水含量对活性及产物分子量分布有显著影响，当 n 在 15 以下时，体系分成两层，上层为 THF，下层为 60%～70% 的 HPA-THF 相，THF 在催化相中开环聚合成 PTMG。生成的聚合物 PTMG 迁移到 THF 层。当 n 值在 1～3 H_2O 分子/HPA 时，得到 2000～3000 分子量的产物，THF 的转化率随 n 值发生变化，$n=1\sim10$ 时，活性随 n 值降低而增加；$n<1$ 时，HPA 变成固态使活性降低。THF 的开环聚合反应是 THF 和 PTMG 在两相中的迁移过程。IR 光谱测定表明，催化相中存在 $^{M}_{M}\!>$O ···H—O—H··· O(THF)（1051 cm^{-1}）和 $^{M}_{M}\!>$O ···H⁺··· O(THF)（1038 cm^{-1}）两种配位中间体，由此提出了它们的相转移过程（图 5-17）。

除此而外，对于苄醇及芳香磺酸的聚合，HPA 也具有催化活性[74,75]。$H_3PW_{12}O_{40}$溶于丙酮后，室温下丙酮即可发生聚合[13,76]。

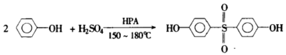
5.2.5　缩合（聚）反应

如表 5-1 和 5-14 所示，HPA 对酚类及醇类的缩合脱水反应、醇（酮）醛缩合反应及醛类的缩聚、环化等类型反应是有效的催化剂。下面分别讨论 HPA 在各类反应中的应用。

1．双酚 S、双酚 A 的合成

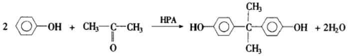
(1) 双酚 S

双酚 S（Bisphenol S）又名4,4′-二羟基二苯基砜。具有优异的耐热性、耐氧化性以及光稳定性等优点。可作为聚碳酸酯、聚酯和聚醚砜等工程塑料的原料。还可用于皮革鞣制、染料、交联剂、阻燃剂、农药、热敏记录纸的显色剂，彩色印相、照片反差增强剂的原料。东北师大采用以 HPA 为催化剂合成双酚 S 已成功地实现了工业化生产。其反应式为：


同传统工艺相比，该工艺具有催化活性高（粗砜收率达 90%以上，精砜达 70%以上），催化剂用量小（5 kg HPA/吨产品）、产品质量好（达聚合级标准）等特点。

（2）双酚 A

双酚 A（Bispenol A）又名4,4′-二羟基二苯基丙烷。它是合成多种高分子的材料，可用于橡胶防老剂、农用杀菌剂、油漆、油墨的抗氧剂和增塑剂等。工业上生产双酚 A 大多采用盐酸法、氯化氢气体法、硫酸法和疏基离子交换法，其中 H_2SO_4 法，每生产一吨双酚 A 需消耗近一吨 H_2SO_4，带来设备的严重腐蚀和环境污染等公害问题；巯基离子交换法存在催化剂活性低的问题，东北师大开发了 HPA 催化合成聚碳级双酚 A 的新工艺，反应式为：



该工艺的特点可概括如下：

①催化剂活性高，选择性好。丙酮转化率达 92%以上，4,4′-二羟基二苯基丙烷的选择性达 98%以上，产品质量达聚合级；

②催化剂用量小，每生产 1t 双酚 A，只需投入 8kg HPA，并且可部分回收重复使用；

③工艺流程简单，不需要高温、高压等设备；

④不腐蚀设备，环境污染轻微；

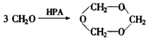
⑤催化剂容易制备，原料有充足的来源；较为理想的先进工艺。

日本专利也报道了双酚 A 的 HPA 催化合成方法[65]。

2．三聚甲醛的合成

聚甲醛是工程塑料的品种之一，具有优异的机械强度、耐磨性、耐劳性、电绝缘性和极高的刚性和硬度，在 −40～100℃条件下可长期使用。在某些领域可代替铜、锌等有色金属广泛被应用。三聚甲醛是合成聚甲醛的原料。

目前，国内外主要以浓甲醛为原料，H_2SO_4 为催化剂制备三聚甲醛。虽然催化剂活性高，但设备腐蚀严重，而且副产物多，杂质含量高达 8%。因此，各国化学工作者就如何提高甲醛转化率，减少副产物和解决设备腐蚀等问题，进行了多方面研究，东北师大以 HPA 为催化剂基本解决了上述问题（小试、中试）。反应式为：



该工艺具有以下特点：

①基本不腐蚀设备；

②大大地减少了副产物，降低了杂质含量（<1.0%）；

③反应液中甲醛不结块，使反应有利于在均相中进行，为使用浓甲醛创造了条件。此外，对其他醛类，如乙醛、丙醛的三聚 HPA 也具有优秀的催化性能[77,78]。

3．1,4-丁二醇缩合环化成 THF 的反应动力学

Baba 和 Ono[79]研究了1,4-丁二醇在 HPA 作用下脱水环化成 THF 的反应动力学。并考察

了溶剂对 HPA 催化作用的影响，探讨了杂多阴离子在反应中的作用。

在 $[H^+]$ 一定条件下，发现 HPA 的活性高于简单的含氧酸。$H_4SiW_{12}O_{40}$、$H_3PW_{12}O_{40}$ 及 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的活性是 H_2SO_4 的 2~3.4 倍。推测了 1，4-丁二醇脱水环化成 THF 的两个平行反应途径：途径Ⅰ为通常的酸催化下醇脱水机理；途径Ⅱ是与杂多阴离子相关的脱水作用。它是由质子化的丁二醇 2 和杂多阴离子 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 形成的中间体 4，中间体 4 再转化成 THF 的过程构成（图 5-18），其中 THF 的生成为控制步骤。

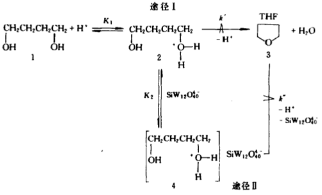
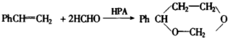


图 5-18 1,4-丁二醇脱水成  的途径

5.2.6 苯乙烯的 Prins 反应

37% 的甲醛溶液与苯乙烯在 HPA 催化作用下，发生烯烃与甲醛的缩合反应：



如图 5-19 所示，在一定条件下反应 6h，通常的无机酸（HNO_3 或 H_2SO_4）催化下，苯乙烯转化率不到 0.5%；而在 HPA 催化下，苯乙烯转化率可达 29%。可见，HPA 的活性比 HNO_3 或 H_2SO_4 高 20~80 倍。IR 光谱研究表明，在溶液中杂多阴离子的 Keggin 结构保持不变，它通过桥氧键与含氧正离子及含碳正离子相互作用。即杂多阴离子在上述结构中吸引带正电荷的活性中间体，使反应活性增大[80]。

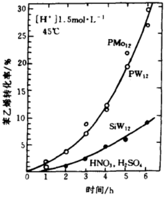


图 5-19 苯乙烯与甲醛的 Prins 反应活性与时间的关系

5.2.7 醇醛（酮）缩合反应

在有机合成反应中，常常用醇与醛（酮）的缩合反应生成缩醛（酮）来保护羰基：

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_3OH \xrightarrow{H^+} R-CH(OCH_3)_2$$

该反应中通常使用乙酸，对甲苯磺酸、$FeCl_3$ 及 $ZnCl_2$ 等 B 酸或 L-酸催化剂。近年来的研究表明[81]，用 HPA 作催化剂取得了较好效果。一般规律为：催化活性高，在温和条件下，反应速度很快；醛的缩合反应比酮易于进行；产物易

于分离，HPA 可反复使用。

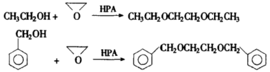
5.2.8 醚化反应

HPA 对醇的醚化反应具有较高的催化活性，醇与烯烃的醚化[2,18]：

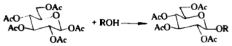
$$(Me)_2C{=}CH_2 + CH_3OH \xrightarrow[T=315K]{H_6P_2W_{18}O_{62}} (Me)_3C{-}O{-}CH_3 \quad (S=100\%)$$

$$MeC{=}CH_2 + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow[120℃/4h]{HPA} HO{-}CH_2CH_2OCMe_3 \quad (S=54.3\%) + Me_3COCH_2CH_2OCMe_3 \quad (S=11.6\%)$$

醇与环氧化物在 HPA 催化下可生成高产率的醚[2,18]：



HPA 作为实用催化剂，可用于糖苷的转换反应[82]，使酰化氧代己糖选择性地转化成 O-烷基己糖苷或烷基己糖苷。



有关均相体系中的 HPA 催化反应实例，可举出若干，但由于受篇幅所限，不能一一介绍，请参阅有关文献［83，84］。

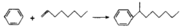
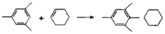
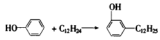
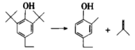
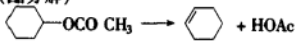
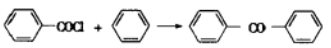
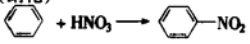
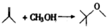
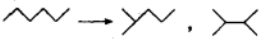
5.3 非均相酸催化作用

HPA 在非均相体系中催化的有机反应类型很多。如表 5-19 所示，它们对烷基化、脱烷基化、酯分解、酯化、硝化、醚化、异构化及醇脱水等各种类型反应，均是有效的固体酸催化剂[85,10,86,87]。本节结合某些具体反应介绍 HPA 在非均相体系中的假液相行为及 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$的催化特性。

5.3.1 固体杂多化合物的酸催化反应实例

杂多酸的典型酸催化反应活性已有许多综述文献报道[7,88]。最近报道的有关以固体杂多化合物作为催化剂非均相酸催化反应实例归纳在表 5-19 中，$H_3PW_{12}O_{40}$对苯与甲醇的烷基化及甲苯的歧化作用，在低温下虽有活性，但易失活[89]。$H_3PW_{12}O_{40}$的铵盐对己烷的异构化以及异丙苯的分解反应具有高活性，但也很快失活。$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 对气相酯化及苯与乙烯的烷基化是性能优秀的催化剂[85]。芳香族化合物的烷基化反应，工业上现在仍采用 H_2SO_4 及 HF 等催化剂。存在着设备严重腐蚀，产物难以分离及催化剂不易回收和反复使用等实际问题。因此，亟待开发固体酸催化剂取而代之。抗氧剂 264（又名 T501）是用途广泛的石油及食品类添加剂，具有优秀的抗氧化能力。东北师大采用 HPA 取代 H_2SO_4，在液-固相体系中使异丁烯与对甲酚在常压下进行烷基化反应。发现 HPA 比 H_2SO_4 具有明显高的活性与选择性，使对甲酚转化率达 85%以上，同时，大大地减小了环境污染和腐蚀。现正已 300t/a 规模工业化生产中[9]。

表 5-19 非均相酸催化反应

反 应	催 化 剂	备 注	文献
（烷基化和脱烷基化）			
	$H_2PW_{12}O_{40}/SiO_2$	$T=423\sim473K$	[90]
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	$T=343K$	[91]
	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T=373K$ $H_3PW_{12}O_{40}:H_2SO_4=$ 17:1（活性比）	[92]
	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T=403K$	[93]
$CH_3OH+NH_3\longrightarrow MeNH_2$，$Me_2NH$	$(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$	$T=750K$	[94]
（醇脱水） 2－丙醇⟶丙烯＋H_2O	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T=398\sim423K$ $H_3PW_{12}O_{40}$：硅酸铝＝ 30～100:1（活性比）	[95]
乙醇⟶乙烯＋H_2O	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T=423\sim493$ PW_{12}：硅酸，硅酸铝＝ 43:1	
（酯分解） 	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	$T=373K$ $Cs_{2.5}:SO_4^{2-}/ZrO_2=$ 43:1（活性/g）	[91] [92]
（酰化） 	$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	$T=411K$	[90]
（硝化） 	$Cs_{1.5}H_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	$T=413K$ $S=91\%$，$Y=94\%$	[96]
（酯化） $HOAc+C_2H_5OH+\longrightarrow CH_3COOC_2H_5+H_2O$	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T=423K$ $S=91\%$， （Conv＝94％）	[85]
（醚化） 	$H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	$T=263K$ $S=94.7\%$，$Y=30$	[97]
（异构化） 	$Pd_{2.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	$T=483K$ $T=383K$	[98]

Izumi 等人报告了 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 在液相中对苯与辛烯的烷基化、苄基化以及 P-二甲苯的苯甲酰化反应活性[90]。但在苯甲酰化反应中显著失活。图 5-20 是苯烷基化反应活性与前处理温度的关系。在 100～200℃处理温度下得到较高活性，笔者研究了 12-钨磷酸对1,3,5-三甲基苯与环己烯的烷基化及乙酸己酯的酯分解反应活性[10]。在 100～300℃的前处理条件下，具有较高的催化活性。表面积及结晶水含量随前处理温度的变化关系示于图 5-21，在 100～200℃之间，结晶水数目近于零，表面积最大。

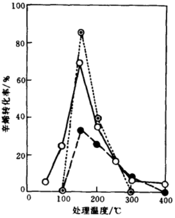


图 5-20 苯与辛烯烷基化反应中 $H_3PW_{12}O_{40}$ 及 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 的催化作用（35℃，2h）

○$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$（A）（15%，0.01mmol）；

●$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$（B）（15%，0.01mmol）；

⊙$H_3PW_{12}O_{40}$（0.03m mol）

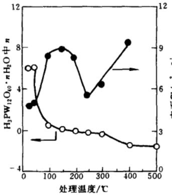


图 5-21 $H_3PW_{12}O_{40}/nH_2O$ 的表面积、结晶水数（n）与前处理温度的关系

●：表面积；○：n

大竹等人报道了 $H_3PW_{12}O_{40}$ 在丁烯异构化反应中的催化行为[25]。在 150℃前处理条件下，单位质量催化剂上的活性出现最大值，Misono 等人在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 催化的丁烯异构化反应中也发现，前处理温度不同时，活性变化较大。同时，表面积也发生较大变化，当评价单位表面积上的活性时，几乎具有一定值，认为在近于无水条件下，杂多酸固有的酸强度几乎是一定的。当然，也有文献报道，在 150～200℃下处理后的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 具有较高的酸量，这种高酸量是由于含一定量结晶水所致[27]。

Okuhara 等人使用 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 作为有机溶剂中的固体酸催化剂，发现对许多反应具有比沸石、Nafion-H 及 SO_4^{2-}/ZrO_2 等催化剂显著高的催化活性[91]，表 5-20 中归纳了液-固相烷基化结果。

表 5-20 环己烯与芳香族化合物的烷基化反应（100℃）

触　媒	前处理温度	表面积	酸　量	活性①/$mmol\cdot g^{-1}$	
	℃	$m^2\cdot g^{-1}$	$\mu mol\cdot g^{-1}$	mX	TMB
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	300	157	58①	24.7	26.2
$H_3PW_{12}O_{40}$	300	6	16②	1.4	1.4
$H_3PW_{12}O_{40}/AC$	300	585	—	0.5	0.1
Al-蒙脱土	100	10	—	1.7	0.1
Nafion-H	100	0.02	800	0.2	0.1
HY-沸石	450	660	867	0.3	0.0
H-ZSM-5	535	332	416	0.2	0.0
SO_4^{2-}/ZrO_2	370	85	—	1.1	0.1
SiO_2/Al_2O_3	450	546	150	1.1	0.5
H_2SO_4	—	—	—	0.4	1.5
$AlCl_3\cdot HCl$	—	—	—	8.3	10.2

① mX：间二甲苯，TMB：三甲基苯；② 表面酸量。

在 1，3，5-三甲基苯的烷基化反应中，$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$的活性是 Nafion、HY 沸石及 SO_4^{2-}/ZrO_2 的 200 多倍。此催化剂过滤反复使用尚未发现活性降低。这种特殊高的活性，仅从表面酸量和酸强度是无法解释的。推断是由酸性能和杂多阴离子的碱性相关的酸－碱协同效应所控制的[1,100]。此外，根据日本专利，杂多酸的酸式盐对苯硝化制硝基苯[96]，由丙酮与苯酚合成双酚 A 的反应也具有较高活性[65]。由苯用 H_2O_2 直接羟化制苯酚也有报道[99]。

5.3.2 假液相反应

假液相是固体杂多化合物的特征之一。非极性分子反应时，同一般固体催化剂一样，在固体杂多化合物的表面上进行（表面型反应），而当极性分子反应时，分子可扩散到多阴离子晶格间，自由地进出体相内部，使体相内部质子参与反应（体相型反应）。体相型反应包括反应分子本身进入体相反应的体相型Ⅰ和在氧化还原反应中的氧化还原载体（H^+ 和 e）扩散到体相的体相型Ⅱ。后者在氧化还原催化反应中介绍。前者如图 5-10（c）所示。由于假液相特征，发现了杂多化合物的高催化活性和特殊的选择性。

如图 5-22 所示，在极性分子苯酚、四苯基乙二醇的反应中，$H_3PW_{12}O_{40}$比 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$呈现较高的催化活性，比 Nafion 及沸石活性也高。这是因为，在极性分子反应时，$H_3PW_{12}O_{40}$变成假液相，体相中的质子也参与了反应[1]。实际上，大量的反应分子进入固体内部也被证明。

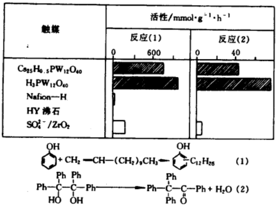


图 5-22 固体酸催化的极性分子的液相反应活性

在假液相中，反应分子与多阴离子计量相关。因此，有利于在分子水平上研究包括多阴离子的反应过程。Knoth 等人[101]通过向多阴离子的氧上烷基化，合成了作为脱水及脱氢的中间体含甲氧基、乙氧基配合物。$[(n\text{-}C_6H_{13})_4N]_3(CH_3O)PMo_{12}O_{39}$的结构解析结果表明，$CH_3$ 基键合到桥氧（Mo—O—Mo）上。$H_3PW_{12}O_{40}$对甲醇转化成烃的反应具有活性，其中间体是 CH_3^+。类似方法得到的 $(CH_3O)_3PW_{12}O_{37}$中的 CH_3 可看成类似的化学物种，事实上，此配合物热分解生成乙烯、丙烯等[101]。

Farneth 等人[102]使$^{13}CH_3OH$ 吸附在 $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$上，用固体 NMR 跟踪了它的升温过程，结果示于图 5-23。50℃加热时的吸附甲醇峰为－49，150℃时，在－79 处观察到 CH_3O 的峰。通过程序升温和 IR 等手段得出结论，HCHO 是甲醇脱氢的中间体。考虑甲氧基的化学位移，推定甲基变成了 $CH_3^{\delta+}$。

以 $H_3PW_{12}O_{40}$作为催化剂，乙醇脱水反应速度与分压的关系示于图 5-24 中[19]，具有特殊

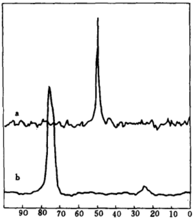


图 5-23 $K_{3-x}H_xPMo_{12}O_{40}$上的甲醇、甲氧基的^{13}C固体 NMR

a—甲醇导入后，50℃加热；b—150℃加热

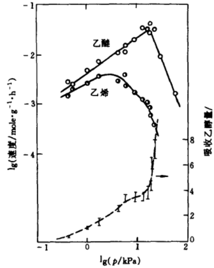


图 5-24 $H_3PW_{12}O_{40}$催化剂上乙醇脱水反应活性与乙醇分压的关系（130℃）

性。乙烯、乙醚的生成速度伴随压力的增加，最初加快，在某一压力时急速降低，反应中的吸收量是表面单分子层的 4～80 倍（表面阴离子数的 20～400 倍），显然乙醇分子被吸收到体相内部。图 5-24 的特殊变化可用图 5-25 理解，在此模型中，质子化的单体、二聚体及乙氧基是中间体，通过将平衡常数和速度常数作为参数进行模拟，此分压关系基本可以再现[19]，在室温下控制分压使 $H_3PW_{12}O_{40}$吸收$^{13}C_2H_5OH$，每个阴离子吸收 6 个乙醇分子的状态是稳定的。即$[(C_2H_5OH)_2H]_3PW_{12}O_{40}$是稳定的。该化合物的固体 NMR 示于图 5-26。^1H NMR 直接得到了。此例是质子化的有机分子的高分辨固体 NMR 的第一个例子。对应 OH，CH_2，CH_3 三个峰为 9.4、4.1 和 1.5，同 HF-SbF_5 中的质子化的乙醇物种的值基本一致，相对峰强度比（OH∶CH_2∶CH_3 = 1.45∶1.8∶3.0）支持了吸收的乙醇为质子化的二聚体的观点。乙醇分子中不存在的 1527 cm^{-1}的 IR 振动峰在$[(C_2H_5OH)_2H]_3PW_{12}O_{40}$分子中出现了。该峰被指认为乙醇二聚体物种 $\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\!>\!O\cdots H^+\cdots O\!<\!\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}$ 中 O…H^+…O 的伸缩振动。图 5-27 是$[(C_2H_5OH)_2H]_3PW_{12}O_{40}$在真空热处理过程中$^{13}C$ NMR 光谱的变化。50℃加热后，每个阴离子吸收乙醇分子减少到 3，伴随乙醇分子的减少，峰位变成 14.3 和 65.0。此化学物种被指认为质子化的二聚体。150℃时加热后，又出现了新峰，该峰被指认为键合到杂多阴离子上的乙氧基，由此提出图 5-28 所示的假液相中乙醇的变化过程。虚线内的化学物种是由 IR 和固体 NMR 直接检定的[19]。

$$C_2H_5OH + H^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(\mathrm{I})}{C_2H_5OH_2^+} \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + H_2O + H^+$$

$$C_2H_2OH + \underset{(\mathrm{I})}{C_2H_5OH^+} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{(\mathrm{II})}{(C_2H_5OH)_2H^+} \xrightarrow{k_2} C_2H_4 + H_2O + H^+$$

$$(n\text{-}2)\ C_2H_5OH + (C_2H_5OH)_2H^+ \overset{K_3}{\rightleftharpoons} (C_2H_5OH)_nH^+ \quad (n \geq 3;\ \text{不活泼})$$

图 5-25 假液相中的乙醇脱水模型

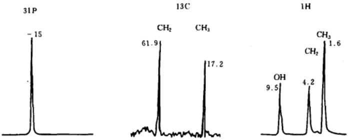


图 5-26 $[(C_2H_5OH)_2H]_3PW_{12}O_{40}$的$^{31}P$,$^{13}C$及$^{1}H$固体 NMR 光谱

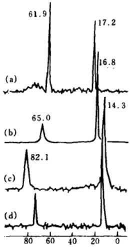


图 5-27 吸收在 $H_3PW_{12}O_{40}$中的分子的^{13}C NMR 光谱

(a) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot6C_2H_5OH$;

(b) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot3C_2H_5OH$;

(c) (b) 在 150℃抽空后;

(d) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot3\ (C_2H_5)_2O$

5.3.3 多阴离子负电荷与催化活性

酸性控制是固体酸催化剂设计的基础，通过选择组成多阴离子的元素（中心原子和配位原子）和反荷离子，可实现对 HPC 酸性控制的目的。从这一观点出发，通过改变钨系 Keggin 结构杂多酸 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$的中心原子（X = P^{5+}，Si^{4+}，Ge^{4+}，B^{+3}，Fe^{3+}和 Co^{2+}），对它们的酸性进行了系统修饰。研究了多阴离子电荷与烷基化及酯分解反应催化活性的关系[10]。

HPA 的酸强度通常随质子与多阴离子间的静电力的增大而减小[8]。这种静电作用又随单位表面积上多阴离子负电荷密度的减小而减弱。因此，阴离子体积越大，它所带的负电荷越少，酸强度就越大，HPA 比构成它的组成元素的简单含氧酸（例如 H_3PO_4、H_2WO_4 等）具有较强的酸性，就是由于杂多阴离子比这些简单的含氧酸根体积大的缘故。在 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$中，中心原子 X 变化，多阴离子体积几乎不变。因此，多阴离子的负电荷是控制它们酸强度的主要因素。

在讨论 HPA 的酸强度与活性关系时，用表面上单位质子的活性更为合适。所以，按下述方法估算了 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$的表面酸量[10]：

假定阴离子在杂多酸的一维粒子表面以最紧密堆积方式排列。那么，表面阴离子数可由下式求得：

表面阴离子数（1g 催化剂）= 表面积（$m^2\cdot g^{-1}$）/（阴离子断面积（m^2）/f）

上式中 f 为平面上阴离子球体最紧密排列时的占有率（$\pi/2\sqrt{3}$）。当把表面阴离子的一半作为表面时，表面酸量可由下式表示：

$$\text{表面酸量}\ (\mu mol\cdot g^{-1}) = \text{表面阴离子数}\ (g^{-1})\cdot\frac{\alpha}{2}$$

$$= (\text{表面积}\ (m^2\cdot g^{-1})\ /2\sqrt{3}r^2Na)\cdot\frac{\alpha}{2}$$

$$= 0.89\alpha\cdot\text{表面积}\ (m^2\cdot g^{-1})$$

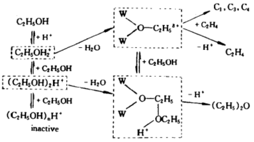


图 5-28　假液相中乙醇的变化过程

上式中 r 代表杂多阴离子半径（5.2×10^{-1}m）。同中心原子（X）种类无关；α 为 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$ 中的 α，代表多阴离子的碱度；Na 代表阿弗加德罗常数。按此式求算出 150℃预处理后 $H_\alpha XW_{12}O_{40}$ 的表面酸量整理在表 5-21 中，BET 法测得的表面积及它们对环己烯与1,3,5-三甲基苯的烷基化反应，乙酸环己酯分解反应活性一并列入。

将表 5-21 中催化剂表面上单位质子的活性对多阴离子负电荷作图（图 5-29）发现，两反应的活性（初速度的对数值）均随多阴离子的负电荷的减少而增大。即负电荷从 −6 变化到 −3，烷基化和酯分解反应的比活性分别增大 40 和 10 倍。至于阴离子电荷相同的 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 与 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 及 $H_5BW_{12}O_{40}$ 与 $H_5FeW_{12}O_{40}$ 间的活性差别尚不十分清楚，有待深入研究。图 5-29 的结果表明，杂多酸表面质子的酸强度随杂多阴离子的中心原子价的变化而变化。HPA 的酸强度可通过选择多阴离子的组成元素进行系统控制。通过改变反荷离子，或定量取代 H^+ 亦可对 HPA 的酸性进行系统调控[1,53]。

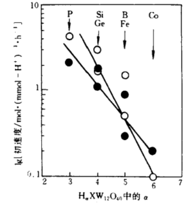


图 5-29　酯分解与烷基化活性与多阴离子负电荷的关系
$H_\alpha XW_{12}O_{40}$（X = P，Si，Ge，B，Fe 和 Co）

表 5-21　$H_\alpha XW_{12}O_{40}$ 的表面积、表面酸量及催化活性

催　化　剂	表面积① $m^2\cdot g^{-1}$	表面酸量 $H^+\mu mol\cdot g^{-1}$	活　性② 烷基化	酯分解
$H_3PW_{12}O_{40}$	8.9	23.8	99(4.2)	49(2.1)
$H_4SiW_{12}O_{40}$	8.9	31.7	96(3.0)	58(1.8)
$H_4GeW_{12}O_{40}$	5.4	19.1	33(1.7)	20(1.1)
$H_5BW_{12}O_{40}$	0.8	3.0	5(1.5)	3(0.9)
$H_5FeW_{12}O_{40}$	7.4	32.7	15(0.5)	10(0.3)
$H_6CoW_{12}O_{40}$	3.4	18.2	2(0.1)	3(0.2)

① 前处理温度：150℃；BET 法；② $mmol\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$，括号内数字代表表面上单位质子的活性 $(mmol-H^+)^{-1}\cdot h^{-1}$。

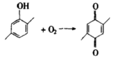
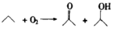
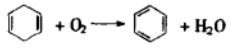
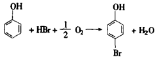
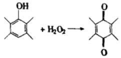
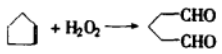
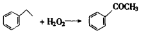
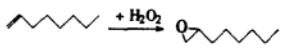
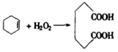
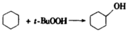
5.4 氧化还原催化作用

氧化还原催化作用是杂多化合物的第二个机能（指在催化领域中）。本节从均相和非均相两方面介绍。

5.4.1 均相氧化还原催化反应

表 5-22 中归纳了均相系中重要的氧化还原催化反应实例。由表 5-23 可见，所用氧化剂

表 5-22 均相氧化反应

反　　应	催 化 剂	注	文献
$PhCOCH_2Ph + O_2 \longrightarrow PhCOOH + PhCHO$	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$T = 333K$，$O_2 = 1\times10^5Pa$ Y（PhCHO）= 93%	[103]
	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$T = 333k$，$O_2 = 1\times10^5Pa$ Y = 80%	[104]
	$H_7PW_9Fe_2NiO_{37}$	$T = 423K$， TON = 9730（3 h）	[105]
	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$T = 343K$， Y = 98%（6 h）	[124]
	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$T = 293K$	[115]
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	$T = 303K$， S = 78% （转化率 = 100%）	[106]
	$H_3PMo_6W_6O_{40}$	$T = 303$ K， S = 60% ~ 70%	[107]
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	回流，S = 100%	[108]
	$H^+/WO_4^{2-}/PO_4^{3-}/QX$ $(CP)_3PW_{12}O_{40}$ CP = 十六吡啶阳离子	$T = 343K$，Y = 82% $T = 333K$，Y = 76%	[109] [110]
	$(CP)_3PW_{12}O_{40}$	t-BuOH-reflux， Y = 70%	[110]
	$PW_{11}CoO_{39}^{5-}$	$T = 298$ K	[112]

有分子态氧（O_2）、过氧化氢（H_2O_2）和有机过氧化物（t-BuOOH）等；所用催化剂主要是含 Mo 的 HPA、或取代型杂多化合物。以 $H_5PW_{10}V_2O_{40}$为催化剂，在 60℃，1.01×10^5Pa O_2 条

件下酮可被氧化[103]，对 $PhCOCH_2Ph$ 来说，氧化产物 PhCHO 的收率达 93%。同样催化剂作用下，酚可被氧化成醌[104]。

表 5-23 HPA 催化下丙烷的液相氧化

催 化 剂	TON（转移频率）	异丙醇/丙酮（比）
—	0	—
$H_3PW_{12}O_{40}$	750	0.61
$H_4PW_{11}FeO_{39}$	2034	0.52
$H_6PW_9Fe_3O_{37}$	8110	0.81
$H_7PW_9Fe_2NiO_{37}$	9730	0.71
$H_7PW_9Fe_2CoO_{37}$	3290	0.70
$H_7PW_9Fe_2MnO_{37}$	5570	0.65

反应条件：150℃，3h。丙烷：1.36 mol，催化剂：5 μmol；NaN_3：5 mg；乙腈：38 mL。

最近，Lyons 等人[105]报道了取代型 HPA $H_7PW_9FeNiO_{37}$（含醋酸根）的合成及其烷烃的选择性氧化（O_2 为氧化剂）的研究结果[105]。如表 5-23 所示，在 150℃，O_2 压力 7×10^5 ~ 1.4×10^7 Pa 下，丙烷氧化产物主要是异丙醇，TON（转换频率）最高可达 9730。

下面简单介绍以 H_2O_2 作为氧化剂的例子。Shimizu 等人[106]以 $H_3PW_{12}O_{40}$和 $H_3PMo_{12}O_{40}$等为催化剂，通过酚类的 H_2O_2 氧化，合成了在医药领域中广泛应用的醌类化合物。H_2O_2 同烷基过氧化物不同，只溶解于水及醇等亲水性溶剂。因此，必须设计适当的反应体系，Furukawa 等人[107]在 TBP（磷酸三丁酯）溶剂中进行了环戊烯的 H_2O_2 氧化反应，发现选择性地生成戊二醛。如图 5-30 所示，催化剂 $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$中 x 为 3 或 6 时得到最高活性。HPA 对乙基苯的 H_2O_2 氧化也是有效的，苯乙酮转化率达 100%[108]。

Venturello[109]、石井[110]等人把杂多酸的有机胺盐作为相转移催化剂，使 H_2O_2 在水溶液中氧化烯烃等。$H_3PMo_{12}O_{40}$ 的十六烷基吡啶盐（略为 CMP）、$CHCl_3$ 及反应物烯烃构成有机相和含 H_2O_2 的水相组成两液相反应体系，CMP 与水层中 H_2O_2 反应生成过氧杂多酸盐，然后转移到有机层，氧化烯烃，使用 CMP 为相转移催化剂，使末端为双键的烯烃选择性地进行环氧化，如 1-辛烯环氧化选择性达 98%（转化率：91%）。以 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的十六烷基吡啶盐（CWP）为催化剂，在 t-BuOH 溶剂中，环己烯被 H_2O_2 氧化生成己二酸。

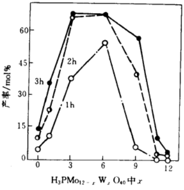


图 5-30 在 H_2O_2 氧化环戊烯反应中 $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$的活性

最近，巴黎大学的研究小组，在类似的反应条件下，从 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 和 H_2O_2 出发合成了两种过氧杂多酸 $[PO_4(WO(O_2)_2)_4]^{3-}$ 及 $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$。在氧化催化反应中，它们是活性物种[111]。有关以 HPA 及其他的过氧化物为催化剂，H_2O_2 为氧化剂的有机反应，近年来有许多文献报道[110,112]，请参阅这些文献。

以有机过氧化物为氧化剂的反应实例也有许多报道。Hill 等人将过渡金属取代型杂多配合物（TMSP）用于烯烃的环氧化和烷烃的氧化反应。在烯烃环氧化反应中，TMSP 的速度，

选择性和稳定性同金属卟啉、西佛碱配合物及 triflate 盐等对比如下：

反应活性：$PW_{11}Co(Ⅱ)O_{39}^{5-} > PW_{11}Mn(Ⅱ)O_{39}^{5-} \geq Fe(Ⅲ)(TDCPP)Cl > Fe(Ⅲ)(TPP)Cl > M(OTf)_2$；

对环氧化物选择性：$PW_{11}Co(Ⅱ)O_{39}^{5-} \approx PW_{11}Mn(Ⅱ)O_{39}^{5-} > M(OTf)_2 > Fe(Ⅲ)(TPP)Cl > Fe(Ⅲ)(TPP)Cl$；

稳定性：$M(OTf)_2 < Fe(Ⅲ)(TPP)Cl < Fe(Ⅲ)(TDCPP)Cl < TMSP$；

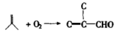
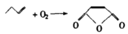
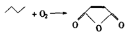
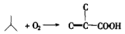
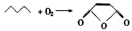
（TDCPP = tetrakis-2,6-二苯基卟啉；TPP = 四苯基卟啉；OTf = triflate 离子）

TMSP 对烷烃的羟化作用也具有活性[113]。近年来，Mansuy 等人报道了环辛烷与 PhIO 的环氧化反应，催化剂$P_2W_{17}O_{61}(M^{n+}\cdot Br)^{(11-n)-}$（$M^{n+} = Mn^{3+}$，$Fe^{3+}$，$Co^{2+}$，$Ni^{2+}$，$Cu^{2+}$）系列中，$P_2W_{17}O_{61}(Mn^{3+}, Br)^{8-}$对环己烷、金刚烷及庚烷的氧化、萘的羟化等反应也具有催化活性[114]。此外，含 Ru^{3+} 的杂多酸配合物$[(C_6H_{13})_4N]_5SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}$也是环己烷氧化（PhIO 和 t-BuOOH 为氧化剂）反应的催化剂[115]。

5.4.2 非均相氧化还原催化反应

表 5-24 中归纳了固体杂多化合物催化的氧化还原反应的部分实例。甲基丙烯醛的氧化和异丁酸的氧化脱氢两个反应是十分重要的。许多文献报道了对上述两反应的研究结果[116,117]。研究结果表明，前者是表面型反应，后者为体型（Ⅱ）反应[117]。$H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$的酸式铯盐为催化剂，甲基丙烯酸工业上的收率达 60% ~ 70%[118]。

表 5-24 非均相氧化反应

反　　应	催 化 剂	注	文献
$CH_2{=}C(CH_3)CHO + O_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOH$	$CsH_3PVMo_{11}O_{40}$	$T = 553$ K，$S = 80\% \sim 85\%$	①
$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOH$	$Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$	$T = 573$ K，$S = 40\% \sim 90\%$	[117]
$CH_3CH(CH_3)COOH \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOH$	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	$T = 573$ K，$S = 72\%$（52%-转化率）	②
	$PbFeBiPMo_{12}O_x$	$T = 673$ K，$S = 80\%$（97%-转化率）	③
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40} + VO^{2+}$	$T = 563$ K，$S = 31\%$	④
	$BiPMo_{12}O_x + VO^{2+}$	$T = 633$ K，$S = 30\% \sim 40\%$	⑤
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	$T = 623$ K，$S = 45\%$	[130]
	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	$T = 583$ K，$S = 55\%$	[131]

① S. Nakamura et al., 7ICC, Tokyo (1980), p 755.
② M. Akimoto et al., J. Catal., 89, 196 (1984); G.B. McGarvey and J.B. Moffat, J. Catal., 132, 100 (1991).
③ T. Okuhara, Shokubai, 19, 157 (1977).
④ M. Ai, J. Catal., 85, 324 (1984).
⑤ M. Ai, 8ICC, Berlin (1984), Vol. 5, p 475.

像催化剂的还原反应可分为表面型和体相型一样，催化氧化反应也有表面型和体相型。表面型反应活性与催化剂比表面积成正比，而体相型反应活性同比表面积不成比例[119]。值得注意的是，氧化性与氧化催化剂活性间，得到如图 5-31 所示的相关性。图 5-31（a）为表面型反应活性和表面氧化性的关系，图 5-31（b）为体相型（Ⅱ）反应活性与体相氧化性间的关系[119]，若反过来则得不到这种关系。

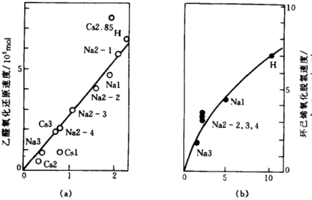


图 5-31　$M_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$（M = Na，Cs，X = 0～3）的氧化催化活性与氧化性的关系

（a）乙醛氧化（表面型）；（b）环己烯氧化脱氢（体相型）$M_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$略为 M_x；Na2-1-4 为组成相同但表面积不同的催化剂

从醛选择性氧化成酸的反应是表面型反应。根据甲基丙烯醛的氧化反应速度和氧化性及酸性间的关系，以及由^{18}O示踪实验得知甲基丙烯醛的氧和 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的氧间直接进行了氧交换，推测反应机理如下[120]：

$$RCHO \rightleftharpoons \begin{matrix} RCH{-}(OMo)_2 \\ 或 \\ RCH(OH){-}(OMo) \end{matrix} \longrightarrow RCOOMo \longrightarrow RCOOH$$

第一步酸是必要的，弱酸也可以，第二步是定速步骤，总反应速度同催化剂表面氧化性相关。即在甲基丙烯醛氧化反应中，酸性和氧化性协同作用[120]。此外，在异丁酸的氧化反应中，两种机能相互竞争，酸性对副反应有利[25]。混合配位杂多化合物对酸性和氧化性平衡的控制是有效的。反荷离子对醛氧化成酸的收率也有影响[120]。

同非均相酸催化反应一样，将 HPA 分散在适当的载体上使用，对提高氧化活性是有效的[119,85]。载体的选择很重要。因为具有碱性的载体（如 TiO_2、Al_2O_3 及 MgO 等）分解杂多酸，所以是不合适的。但是，也有报道[121]对 TiO_2 这样的碱性载体，用 r-苯胺丙基三甲氧硅烷处理后，不分解担载的 12-钨磷酸。SiO_2 与 Mo 反应生成多酸也必须注意[122]。此外，研究了担载时所用溶剂的影响。Fournier 等人报道了 $H_4SiW_{12}O_{40}$担载时溶剂的影响[123]，在水、乙腈、丙酮等溶剂中，由于存在阴离子间的相互作用，不易得到高分散的担载型催化剂。当 $H_4SiW_{12}O_{40}$的四烷基胺盐低浓度地溶于 DMF 或 DMSO 中时，阴离子间的相互作用减小，可得到阴离子高分散的担载型催化剂。

对于活性与担载量的关系，也存在体相型（Ⅱ）和表面型的区别。例如，在12-钼磷酸担载 SiO_2 的催化剂上，表面型的乙醛氧化反应转化率，在30%（w）左右的担载量时，出现定值。而体相型Ⅱ的环己烯氧化反应的转化率，在担载量为40%（w）以下，呈现线性增大[119]（图5-32）。这种表面型和体相型Ⅱ反应活性对担载量依存性的差别可理解为：表面型反应中，只有催化剂表面的多阴离子对反应有贡献，因此，担体表面的杂多酸粒子变大或担体表面被杂多阴离子覆盖（表面阴离子数一定），转化率也就不再随担载量的增加而增大；在体相型Ⅱ的反应中，虽然载体表面的阴离子数一定，由于体相内的阴离子对反应也有贡献，所以，转化率随担载量呈线性增大。

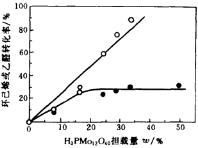


图5-32 在 $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化剂上环己烯及乙醛氧化反应活性与担载量的关系
○环己烯（体相型）；●乙醛（表面型）；
反应温度均为300℃

5.4.3 氧化还原催化机理研究

以上介绍了醛氧化机理。在这里将介绍在混合配位杂多阴离子 $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ 上，α-萜品烯氧化脱氢机理以及从分子氧（O_2）向[$(C_8H_{12})Ir(P_3O_9)$][$(n\text{-}C_4H_9)_4N$]$_2$ 的氧转移机理的最新研究结果。

（1）α-萜品烯在 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 上的氧化脱氢机理

在混合型杂多阴离子 $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ 上，α-萜品烯氧化脱氢生成 p-甲基、异丙基苯的机理被研究[124]，通过动力学分析和UV-Vis、ESR、^{31}P NMR及IR光谱等手段，提出了如图5-33所示的反应机理（见下页）。

在催化剂还原阶段，杂多阴离子 $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ 与 α-萜品烯间发生一个电子转移，生成还原态的杂多阴离子与氧化态的 α-萜品烯阳离子所构成的配合物中间体（a）；中间体内 H^+ 转移后生成稳定的配合物（α-萜品烯基-$H_6PMo_{10}V^{5+}V^{4+}O_{40}$）(b)；经过中间体，产生一个双质子化的还原态杂多阴离子和 p-甲基异丙基苯。定速步骤是催化剂的再氧化。在再氧化步骤中，经由一个 μ-过氧催化剂中间体（c），两个已被还原的 $H_7PMo_{10}V_2^{4+}O_{40}$ 在四电子氧化还原反应中重新被氧化。

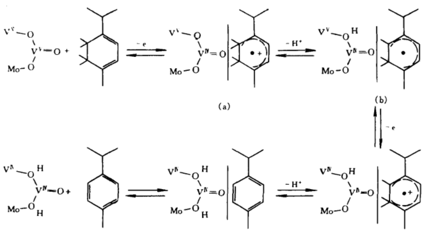
（2）多阴离子有机金属配合物与 O_2 的反应

在此介绍一下关于[$(C_8H_{12})Ir(P_3O_9)$][$(n\text{-}C_4H_9)_2$]$_2$ 与氧分子反应的最近研究成果。Day等人[125]利用单晶X-射线衍射、O_2 的摄取和NMR手段，对组成整个反应的基元反应分步地进行研究，结果示于图5-34。分子氧首先键合到Ir中心形成一个 η'-O_2 配合物（b）。配合物（b）再与另一个Ir中心反应形成一个 μ-η^2-O_2，κ^3O-P_3O_9 配合物（c）。配合物（c）经过内部氧化还原反应形成同分异构体的 Ir^{3+} 的含氧配合物（d）。在此配合物中，配位氧原子被嵌入Ir—C键中形成配合物（e）。配合物（e）的热活化产生配合物（f）。该工作之所以有意义，在于它不仅可作为在Ag催化剂上烯烃环氧化的模型，而且它是在原子水平上首例解释多阴离子如何催化烯烃与分子氧的反应。

5.4.4 杂多阴离子的有机金属配合物的氧化催化作用

杂多阴离子和有机金属化合物所形成的配合物包括两类：一种是有机金属化合物键合在多阴离子表面；另一种是有机金属基团中的金属离子进入缺位型多阴离子的空穴中。这两种杂多阴离子的有机金属配合物在本质上是不同的。

催化剂还原过程：



催化剂重新氧化过程：

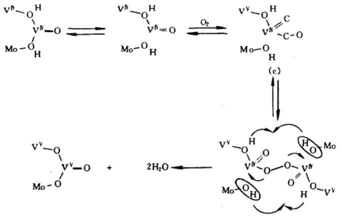


图 5-33 在 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$催化剂上 α-萜品烯氧化脱氢机理

作为有机金属配离子键合到杂多阴离子表面所形成的多阴离子有机金属配合物具有显著的氧化催化活性的例子已有报道。Siedle 等人发现$[(Ph_3P)_2Rh(CO)]_4SiW_{12}O_{40}$对乙醛的 O_2 氧化反应[126]和$[Ir(C_8H_{12})\cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{8-}$($C_8H_{12}$:1,5-环己辛二烯)对环己烯的 O_2 氧化反应[124]是有效的催化剂，Finke 等人将 Ir $(C_8H_{12})^+$ 担载在杂多阴离子 $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ 上，作为环己烯 O_2 氧化反应的催化剂，得到如表 5-25 所示的结果。主要产物为环己烯酮，催化活性在至今所报道的 Ir 配合物中是最高的，是出发原料$[Ir(C_8H_{12})Cl]_2$ 及 $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$ 的 100 倍以上[127]。

固态的$[(Ph_3P)_2Ir(C_8H_{12})]_3PM_{12}O_{40}$(M = Mo, W)可与气相 H_2 直接反应[128]。所得氢化物$[(PPh_3)_2IrH_2]_3PW_{12}O_{40}$和烃，氟代烯烃、CO 等反应，反应不限于固体催化剂表面，涉及固态催化剂中的全部 H_2，推定反应分子扩散到晶格中进行反应。此现象可能是与 H_2 有关的体相

型（Ⅱ）反应有关。

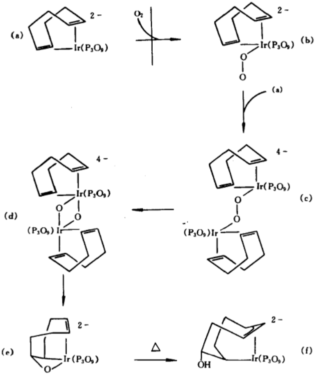


图 5-34 来自 O_2 的氧转移到配位态的1,5-环辛二烯
$[(n\text{-}C_8H_{12})Ir(P_3O_9)][(n\text{-}C_4H_9)_4N]_2$ 为出发物

表 5-25 环己烯与 O_2 的氧化反应（CH_2Cl_2，38℃）

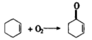
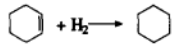
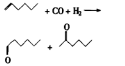
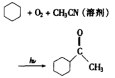
催化剂	转化率/%	选择性/%		
				
$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-}COD)Ir\cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$	42	62	32	5
$[(1,5\text{-}COD)IrCl]_2$	0.04	85	15	0
$[(n\text{-}C_4H_9)_4]_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$	0	—	—	—

5.4.5 杂多酸-金属多功能催化剂

杂多酸与金属（或金属离子）的复合构成杂多酸-金属多功能催化剂，通过杂多阴离子对金属的修饰作用，开发出杂多化合物的第三个催化机能。这种新的催化机能在许多有机合成反应中具有重要应用，已成为近年来杂多化合物催化作用研究领域中的活跃课题。有关内容在前几节已部分涉及，为使读者深入了解杂多酸与金属复合体的多功能催化作用。本节将单独介绍这种催化剂在有机合成反应中的应用。

表5-26中归纳了杂多酸和金属复合催化剂的催化反应实例，有关光化学及电化学反应实例也一并列入，其中包括许多Pd与杂多阴离子复合催化剂在Wacker型烯烃氧化反应中的应用。含钼或钒的杂多酸，在以硫酸钯为Wacker型反应的氧化还原循环中，作为Pd (0) 的氧化剂。反应中金属Pd不析出的事实表明，杂多酸同通常的Wacker反应中的氯化铜一样，与Pd (0) 物种生成配合物，使其成为可溶的均相催化剂。在这种可溶性配合物形成过程中，杂多阴离子扮演主要角色。因此，体积与电子流动性大的杂多阴离子对各种过渡金属催化剂具有电子的和立体的修饰作用。

表5-26 杂多酸-金属多功能催化剂

反　　应	催　化　剂	文　献
$RCH{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RCHOCH_3$	$PMo_{12-n}V_nO_{40}^{(3+n)-} + PdSO_4$	① [13][76]
$C_6H_6 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2$	$PMo_{12-n}V_nO_{40}^{(3+n)-} + Pd(OCOCH_3)_2$	① [13][76]
$PhNO_2 + 3CO + CH_3OH \longrightarrow PhNHCO_2CH_3 + 2CO_2$	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40} + PdCl_2$	[132][129]
	$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-COD})\cdot IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$	[133]
	$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-COD})\cdot IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$	②
	$[(Ph_3P)_2Rh(CO)_4]_4SiW_{12}O_{40}$	[126]
$\equiv$—OH + H_2 ⟶ $=$—OH	$Li_4SiMo_{12}O_{40} + RhCl(PPh_3)_3$	[134]
	$H_3PW_{12}O_{40}$ + Pt/C	[135]
$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{h\nu} S + H_2$	$PV_2Mo_{10}O_{40}^{5-}$	③
$NO + H^+ + e^- \longrightarrow NH_3$	$H_3PW_{12}O_{40}$	④

① K.I. Matveev and I.V. Kozhevnikov., 21, 1189 (1980).

② D.K. Lyon and R.G. Finke, Inorg. Chem., 29, 1787 (1990).

③ R.C. Chambers and C.L. Hill, Inorg. Chem. 30. 2776 (1991).

④ J.E. Toth and F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 111, 2444 (1989).

最近，将杂多阴离子作为Pd，Rh，Ru，Ir及Mn等过渡金属离子的配体，并用于氢化、氧化及羰基化等反应的研究十分活跃。

在炔烃选择性地氢化成烯烃的反应中，首先发现了杂多阴离子的显著的过渡金属催化剂修饰机能[2]。图5-35为利用$PdSO_4$-$H_3PMo_{12}O_{40}$作为催化剂，丙炔醇在水溶液中氢化反应的时间变化关系。丙烯醇的选择性达96%，抑制了异丙醇的氢化产物，若不使用杂多阴离子，烯丙

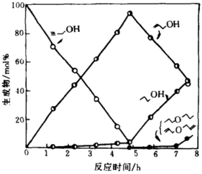


图 5-35　丙炔醇的选择性氢化

30℃, H_2: 1.01×10^5Pa; $PdSO_4$: 6×10^{-3}mol.L^{-1};

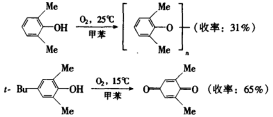
$H_3PMo_{12}O_{40}$: 2×10^{-2}mol·L^{-1};

丙炔醇 8.7×10^{-2}mol·L^{-1}

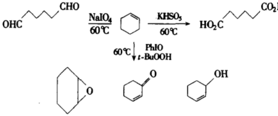
醇的选择性仅为 50%。在反应过程中，$PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 被还原成"杂多蓝"，作为配体，使 Pd(0)被抑制，从而提高了烯烃的选择性。

使 12-钨硅酸的锂盐与 Wilkinson 配体反应所得催化剂对烯的选择性氢化结果示于表 5-27[2]。杂多阴离子修饰的催化剂抑制了 1,2-和 1,1-二烷基乙烯的氢化，选择性地氢化单取代烯烃。在此催化体系中，杂多阴离子 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ 同 Rh(Ⅰ)生成配合物，由于体积较大的杂多阴离子的立体效应，使支链烯烃向 Rh 配位被抑制，结果发现了基质选择性。

单取代型 Keggin 结构杂多阴离子，例如，Mn(Ⅱ)取代的杂多配合物 $[(C_7H_{15})_4N^+]_6[SiW_{11}O_{39}\{Mn(H_2O)\}]^{6-}$ 可溶于苯、甲苯等非极性溶剂，对分子态氧具有活化作用[2]。该配合物存在下，用分子态氧氧化取代酚是有效的：



含 Ru(Ⅲ)的 Keggin 型杂多配合物$[(C_6H_{13})_4N^+]_5[SiW_{11}O_{39}\{Ru(H_2O)\}]^{5-}$是过氧化物氧化烯烃的均相催化剂[2]：



芳香族硝基化合物通过 CO 的羰基化还原，生成氨基甲酸甲酯（甲醇存在下）和异腈酸酯（无甲醇）的反应，在工业上具有重要意义。至今提出了许多催化剂体系，其中体积较大

$$PhNO_2 + 3CO + CH_3OH \longrightarrow PhNHCO_2CH_3 + 2CO_2$$

$$PhNO_2 + 3CO \longrightarrow PhN{=}C{=}O + 2CO_2$$

的双齿配体1,10-菲绕啉作为配体的 Pd（Ⅱ）配合物，对氨基甲酸甲酯的生成反应具有高活性[2]。用 Keggin 结构杂多阴离子修饰的氯化钯对此反应也具有活性，其中杂多阴离子同菲绕啉具有类似的配体机能[2,129]。甲醇存在下，由硝基苯羰基化还原合成 *N*-苯胺基甲酸甲酯的反应，各种催化剂的活性示于表 5-28。由表 5-28 可见，含氧化还原电位高的钒或钼的杂

多阴离子的修饰效果十分显著。与此相反，钼酸、七钼酸盐、硫酸氧钒等简单的含氧化合物几乎无修饰效果。$PdCl_2$-$H_4PVMo_{11}O_{40}$催化剂对无甲醇条件下异腈酸酯的生成反应也是有效的[129]。

表 5-27　$RhCl(Ph_3P)_3$ 催化的烯烃氢化的相对速度①

添加物	苯乙烯/β-甲基苯乙烯	1-乙烯/环己烯	1-己烯 1/2-甲基-1-己烯
—	1.2	1.1	3.2
$Li_4SiW_{12}O_{40}$	6.4	3.8	6.2
$Li_4SiMo_{12}O_{40}$	1.5	1.9	2.8
$LiClO_4$	1.5	1.0	3.5

① H_2：1.01×10^5Pa，30℃，C_6H_6-EtOH（1∶1）为溶剂，$RhCl(Ph_3P)_3$：4mmol·L^{-1}，添加物：20mmol·L^{-1}，基质：0.4mmol·L^{-1}。

表 5-28　硝基苯的还原羰基化①

催　化　剂	硝基苯转化率/%	苯胺基甲酸甲酯选择性/%
$PdCl_2$	痕量	—
$PdCl_2$-$H_3PMo_{12}O_{40}$	84	97
$PdCl_2$-$Li_3PMo_{12}O_{40}$	74	99
$PdCl_2$-$Li_3PMo_{12}O_{40}$	18	96
$PdCl_2$-$H_3PW_{12}O_{40}$	2	—
$PdCl_2$-$H_4SiMo_{12}O_{40}$	40	96
$PdCl_2$-$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	98	96
$PdCl_2$-H_2MoO_4	6	91
$PdCl_2$-$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	9	82
$[Pd(phen)_2][PF_6]_2$②	10	87
$[Pd(phen)_2][PF_6]_2$②③	99	92

① 溶剂：1,2-二甲氧基乙烷，170℃，CO 压力：40kg·cm^{-2}，3h，Pd/添加物/溶剂/MeOH/$PhNO_2$（摩尔比）= 1/0.5/400/200/100。

② phen = 1，10-菲绕啉。

③ 甲醇溶剂，150℃，Pd/MeOH/$PhNO_2$（摩尔比）= 1/4938/250。

参　考　文　献

[1] a) Misono M, Catal. Rev. Sci. Eng. 1987, **29**: 269; 1988, 30: 339

b) 胡长文，梁虹，王恩波. 现代化工. 1992, (4): 36

[2] 泉有亮，化学総説. 1993, **20**: 112

[3] 王恩波，赵世良. 石油化工. 1985, **14** (10): 615

[4] 胡长文，高丽娟，王恩波. 化学研究与应用. 1995, **7**: 341

[5] 御園生誠，橋本正人. 触媒. 1992, **34** (3): 152

[6] Mizuno N, Misono M. J. Mol. Catal. 1994, **86**: 319

[7] 奥原敏夫，御園生誠. 有機合成化学協会誌. 1993, **51** (2): 56

[8] Chem. Eng. 1996, **103** (8): 15

[9] 王恩波. 催化学报. 1993, **14** (2): 147; 吉林省科委中试技术鉴定资料. 1994; 杜少斌. 石油化工. 1993, **22** (10): 694

[10] 胡长文，西村彻，奥原敏夫等. 石油学会誌. et al. 1993, **26** (5): 386

[11] a) Hu C W, Hashimoto M, Okuhara T. J. Catal. 1993, **143**: 437
b) Hu C W, Liu Y Y, Wang E B et al. Chin. Chem. Lett. 1994, **5** (6): 527
[12] a) 吴通好，王国甲. 高等学校化学学报. 1991, **12** (10): 1378
b) 马建伟，叶兴凯，吴越. 催化学报. 1991, **12** (6): 451
c) 王新平，叶兴凯，吴越. 催化学报. 1994, **15** (4): 314
[13] Kozhevnikov I V, Matveen K I, Appl. Catal. 1983, **5**: 135; Tsigdinos G A. Top. Curr. Chem. 1978, **76**: 1
[14] Okuhara T, Hu C W, Hashimoto M et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, **67**: 1186
[15] Izumi Y, Urabe K. Zeolite, Clay, and Heteropolyacid in Organic Reactions. Kodansha, Tokyo-VCH, Weinheim (1992); J. Mol. Catal. 1983, **18**: 299
[16] Kozhevnikov I V. Kinet. Katal. 1987, **29**: 76
[17] Barcza L, Pope M T. J. Phy. Chem. 1975, **79**: 92
[18] 泉有亮，大竹正之. 化学総説. 1982, **34**: 116
[19] Lee K Y. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114: 2836; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989, **62**: 1731
[20] Chuvaev V F, Popov K I, Spitsyn V I. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1980, **243**: 973
[21] Baba T, Ono Y. Appl. Catal. 1989, **55**: 301; Ono Y. Catalysis by Acids and Bases. ed. by B. Imelik et al. Elsevier, Amsterdam 1985. 167
[22] Siedle A R. Organometallics. 1989, **8**: 1442
[23] Hammett L P. J. Am. Chem. Soc. 1932, **54**: 2721
[24] Tanabe K. J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1966, **14**: 93; Solid Acids and Bases. Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York London, 1970
[25] 大竹正之. 触媒. 1976, **18**: 169
[26] Hayashi H, Moffat J B. J. Catal. 1982, **77**: 473
[27] 蔡天锡. 高等学校化学学报. 1986, **7** (6): 530
[28] Okuhara T. J. Mol. Catal. 1992, **74**: 247
[29] Izumi Y. Chem. Lett. 1993, 825
[30] Wang G, Itoh H, Hattari H, Tanabe K. J. Chem. Soc. Faraday Trsans. 1983, **79**: 1373
[31] Shimazu K. J. Catal. 1977, **48**: 302
[32] Misono M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982, **55**: 400
[33] Kozhevnikov I V. Russ. Chem. Rev. 1987, **56** (9): 811
[34] Moffat J B. in "Catalysis by Acids and Basis" (Edoted by B. Imelik), Elsevier, Amsterdam, 1985. 157
[35] Auroux A. Proc. AFCAT, Clermont – Ferrand, France. 1990. 103
[36] Ghosh A K, Moffat J B. J. Catal. 1983, **101**: 238
[37] Richardson R L, Benson W. J. Phys. Chem. 1957, **61**: 405
[38] Freude D. Chem. Phys. Lett. 1980, **128**: 62
[39] Bronnimann C E. J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**: 2023; Maciel G E. J. Am. Chem. Soc. 1983, **105**: 5529
[40] Basila M R. J. Phys. Chem. 1967, **71**: 467
[41] Misono M, Furata M. Chem. Lett. 1976, 31
[42] Parry E P. J. Catal. 1963, **2**: 374
[43] Highfield J G, Moffat J B. J. Catal. 1984, **88**: 177
[44] Frede D. Advan Colloid and Interface Sci. 1985, **23**: 21
[45] Altenau S L, Pope M T. Inorg. Chem. 1975, **2**: 417; Katsolis P E, Pope M T. J. Am. Chem. Soc. 1984, **106**: 2737
[46] Kawafune I, Matsubayashi G. Inorg. Chim. Acta. 1991, **188**: 33
[47] Mizuno N. J. Phys. Chem. 1985, **89**: 80
[48] Misono M. "Proc, 10th Inter. Congr. Catal.," Akademiai Kaido, Budapest, 1993. 69
[49] Pope M T, Müller A. Angew, Chem. Int. Ed. Engl. 1991, **30**: 34; Jeannin Y, Fournier M. Pure Appl. Chem. 1987, **59**: 1529
[50] 王恩波等. 中国科学 (B辑). 1992, **2**: 130

[51] 御園生誠. 表面. 1985, **23**: 69
[52] Furuta M, Sakata K, Misono M et al. Chem. Lett. 1979, 31; ACS/CSJ Chemical Congr. Honolulu, April, 1979; 触媒. 1979, **21**: 307; Misono M. 1st Japan - France Catal. Seminar, July 1979; Misono M. in Proc. 7th Int. Congr. Catal. Tokyo, 1980 (T. Seiyama and K. Tanabe, eds.) Kodansha (Tokyo) - Elsevier (Amsterdam), 1981. 1047
[53] 御園生誠, 化学の領域. 1981, **35**: 43
[54] 青島淳. 日本化学会誌. 1990, 233
[55] 山田侃. ペトロテック. 1990. **13**: 627
[56] Onoue T, Mizutani Y. Chemtech. 1978, **8**: 432
[57] 大竹, 小野田武. 触媒. 1975, **17**: 13
[58] Kulikov S M. Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. 1982, 1651
[59] 王恩波. 石油化工. 1992, 21: 470; 杨应崧. 化学世界. 1990, **11**: 493
[60] Kulikov S M, Kozhevnikov I V. in "Mekhanism Katalitìcheskikh Reaktsii, Meterialy Ⅲ Vsesoyuznoi Konferentsii (The Mechanisms of Catalytic Reactions. Proceedings of the Ⅲ rd All - Union Conference), Novosibirsk", 1986. 270
[61] Kozhevnikov I V. Kinetika i Kataliz, 1981, **22**: 956
[62] 王恩波. 吉林省科委中试技术鉴定资料. 1994
[63] Kulikov S M. Izv. Akad Nauk. SSSR. Ser. Khim. 1987, 752
[64] 青島淳. 化学総説. 1993, **20**: 86
[65] 特開平 2 - 45439.
[66] Joshi M V. J. Catal. 1989, **120**: 282
[67] Izumi Y. Chem. Lett. 1980, 787
[68] 旭化成. 日特開昭 58 - 39806 (1983); 58 - 39134 (1983); 青島淳, 山松節男, 山口辰男, 日本化学会誌. 1987, 976
[69] 杨应崧. 化学世界. 1990, 9: 396
[70] Perrin D D. Dissociation Constant of Organic Bases in Aqueous Solution. London: Butterworths, 1965
[71] Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. Inorganic Chemistry. New York: Freeman, 1990
[72] Aoshima A. Polymer for Advanced Technology. 1990, **2**: 127
[73] 姚胜. 石油化工. 1990, (9): 609
[74] Nomiya K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980, **53**: 827
[75] 特開平 2 - 11634.
[76] Lulikov S M. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1981, 498
[77] Sato S. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991, 1327
[78] 特開昭 63 - 68556.
[79] Baba T, Ono Y. J. Mol. Catal. 1986, **37**: 317
[80] 卜部和夫. 触媒. 1980, **22**: 223
[81] Ogawa H. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1274
[82] 榊原敏之. 油化学. 1990, **39**: 451
[83] Maksimov G. React. Kinet. Catal. Lett. 1989, **39**: 317
[84] Schwegler M A. Appl. Catal. 1991, **74**: 191
[85] Izumi Y. J. Catal. 1983, **84**: 402; Chem. Lett. 1981, 663
[86] Okuhara T. J. Catal. 1985, **93**: 224
[87] Ai M. J. Catal. 1981, **71**: 88; Appl. Catal. 1982, **4**: 245
[88] 田部浩三著, 郑禄彬译, 新固体酸和碱及其催化作用. 第一版, 化学工业出版社, 1992.178
[89] Okuhara T. J. Catal. 1983, 83: 121; 触媒. 1980, **22**: 226
[90] Izumi Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989, **62**: 2159
[91] Nishimura T. Appl. Catal. 1991, **73**: L7
[92] Nishimura T. Chem. Lett. 1991, 1695
[93] Kulikov S M. Kinet Katal. 1985, **27**: 750

[94] Nasikin M. Chem. Lett. 1993, 209
[95] 御園生誠等, 日本化学会誌. 1982, 356
[96] 特開平 3-300150
[97] 五十嵐哲. 石油学会誌. 1979, **22**: 331
[98] Ono Y. Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, **20**: 167
[99] 黄如丹. 吉林省科委青年基金课题. 1990
[100] 御園生誠, 水野哲孝. 表面. 1985, **23**: 69
[101] Knoth W H. Inorg. Chem. 1984, **23**: 4765; J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**: 4265
[102] Farnech W E. J. Am. Chem. Soc. 1987, **109**: 4018
[103] El Ali B. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 825; Bregeault, J. -M. Stud. Surf. Sci, Catal. 1990, **55**: 205
[104] Lissel M. Tetrahedron Lett. 1992, **33**: 1795
[105] Lyons J E. Stud. Surf. Sci. Catal. 1991, **67**: 99
[106] Shimizu M. Tetrahedron Lett. 1989, **30**: 471
[107] Furukawa H. Chem. Lett. 1988, 877
[108] Attenasio D. J. Mol. Catal. 1989, **57**: L1
[109] Venturello C. J. Org. Chem. 1988, **53**: 1553
[110] Ishii Y. ibid, 1988, **53**: 3587
[111] Aubry C. Inorg. Chem. 1991, **30**: 4409
[112] Faraj M. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 1487
[113] Hill C L. Activation and Functionalization of Alkanes, Hill, C. L. (Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1989. 243
[114] Mansuy D. J. Am. Chem. Soc. 1991, **113**: 7222
[115] Neumann R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1324; 1988, 1285
[116] 吴通好. 高等学校化学学报. 1987, **17**: 635
[117] Mori H. J. Catal. 1991, **131**: 133
[118] 赵俊谷悦郎. 表面. 1981, **19**: 242
[119] Mizuno N. J. Catal. 1990, **123**: 157
[120] Mizuno N. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991, **64**: 243; Konishi Y. J. Catal. 1982, **77**: 169
[121] Kamada M. Chem. Lett. 1991, 1831
[122] Ogata A. Chem. Lett. 1989, 15
[123] Fournier M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991, **87**: 349
[124] Neumann R. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114: 7278; J. Org. Chem. 1989, **54**: 4607
[125] Day V W. J. Am. Chem. Soc. 1990, **112**: 2031
[126] Siedle A R. Inorg. Chem. 1987, **26**: 219
[127] Finke R G. Inorg. Chem. 1990, **29**: 1787
[128] Siedle A R. Organometallics, 1989, **8**: 1442
[129] Izumi Y. J. Mol. Catal. 1992, **72**: 37
[130] 特開平 3-106839
[131] Centi G. Appl. Catal. 1989, **46**: 197
[132] Izumi Y. Chem. Lett. 1990, 795
[133] Mizuno N. J. Catal. 1991, **128**: 84
[134] Urabe. K. Chem. Lett. 1985, 1595
[135] Hill C L. J. Am. Chem. Soc. 1986, **108**: 536

6. 固体杂多化合物的质子导电功能特性

固体电解质又称快离子导体（或称超离子导体），一般是指固体物质在室温或稍高温度下，其电导率大于 $10^{-2}\Omega^{-2}\cdot cm^{-1}$，活化能小于 0.5 eV 的物质。它们的导电性能十分优秀，处于水溶液电解质和半导体之间。迄今，人们已发现数百种具有导电性能的固体电解质，一般按导电离子可分为：阴离子导体，如 O^{2-}，F^-，Cl^- 等；阳离子导体，如 Li^{1+}，Na^{1+}，Ag^{1+}，Cu^{2+} 等；质子导体，如 KH_2PO_4，$SnCl_2\cdot 2H_2O$，$H_8UO_2(IO_6)_2\cdot 4H_2O$ 等。由于固体电解质在高新技术、能源、电化学器件、环保、冶金等许多领域有重要的应用前景，受到化学家、材料学家、物理学家的重视，近代出现的固态离子学就是以此为基础产生的。我国在1980年开始就召开了第一届快离子导体学术会议，国际上也召开过多次学术会议。

固体电解质的研究大致经历四个历史阶段。第一阶段主要以氧离子固体的电导率研究为主。其中 Wagner 于 1934 年报道的 Y_2O_3 在稳定氧化锆晶格中存在大量氧空位，从而确定主要是氧离子导体。第二阶段发现以 AgI 为主的固体电解质具有十分优秀的电导率（$>1\ S\cdot cm^{-1}$），从而为在室温下工业化应用开辟了道路。钠离子导体的开发 $Na\beta\text{-}Al_2O_3$ 是固体电解质发展的第三个里程碑，这是美国福特汽车公司的 Yao 和 Kummer 发现的，在 300℃时电导率可达 $10^{-1}S\cdot cm^{-1}$。这一时期的工作多、质量高。第四阶段 1976 年由麻省理工学院的 Hong 研究集体对 NASICON 系列化合物 $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$的研究为代表。它属于由 ZrO_6 八面体与 PO_4、SiO_4 四面体共角形成的 TO_6-XO_4 骨架结构，十分利于导电，为三维骨架结构，即三维通道结构的固体电解质。多酸化合物具有与此类似的结构。开发性能优异的新型固体电解质仍然是这一领域的关键所在。

Glasser 将质子导体分为氢键系统和非氢键系统两大类。关于在氢键中的质子传递，可以是质子通过隧道被转移，也可以是中性分子的再定向，从而占据空缺质子的位置。有关质子传递的机理仍在深入研究中，图 6-1 给出了质子传递的一种示意图，表 6-1 列出了数种质子导体的电导率。

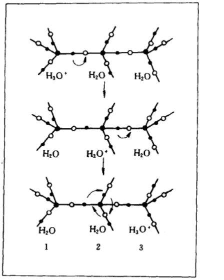


图 6-1 质子传递示意图

1975 年以前，据文献报道的质子导体的导电性均小于 10^{-4} mho·cm^{-1}[1]。这样的导体应用到 $H_2\text{-}O_2$ 燃料电池中充当固体电解质时，不能产生足够的电流强度。因此人们为探求高导电性的质子导体做了大量实验。最后经过几年努力，终于在 1979 年，发现 12-钼磷酸具有较好的质子传导性[2]。从此，人们对杂多化合物充当质子导体发生了极大兴趣，对影响导电性的因素做了研究，对导电机理作了初步探讨，并把这些高质子

导体应用到电致变色装置[3]、水分除去器[4]、燃料电池[5]中后，均收到满意效果。

表 6-1 各种质子导体的电导率

物质	σ/mho·cm^{-1}	温度/℃
H 交换的蒙脱石	4×10^{-4}	17
$HUO_2PO_4\cdot4H_2O$	4×10^{-3}	17
$HUO_2AsO_4\cdot4H_2O$	6×10^{-3}	37
H_8UO_2 $(IO_6)_2\cdot4H_2O$	7×10^{-3}	20
$C_6H_{12}N_2$ $(H_2SO_4)_{1.5}$	$\sim10^{-3}$；$\sim2\times10^{-3}$	25，200
水合氢 β''铝	5×10^{-3}	25
NEt^-/H $(H_2O)_2^-$ β''-Al	1×10^{-4}	25
H_3OClO_4	3×10^{-4}	25
$Sb_2O_5\cdot4H_2O$	3×10^{-4}	25
$SnO_2\cdot3H_2O$	2×10^{-4}	25
$ZrO_2\cdot2.3H_2O$	3×10^{-5}	25
冰（六角形）	$\sim10^{-8}$	-10
KH_2PO_4	$\sim10^{-9}$	室温
r-AlOOH	$\sim10^{-6}$，$\sim10^{-5}$	室温，150
硼砂	10^{-9}	室温
$H_2SO_4\cdot H_2O$	$\sim10^{-11}$，$\sim10^{-12}$	室温，70
Li (N_2H_5) SO_4	$\sim10^{-9}$，$\sim10^{-4}$	25，160
$SnCl_2\cdot2H_2O$	$\sim10^{-6}$	室温
CuH $(HCOO)_2\cdot4H_2O$	5×10^{-7}	室温

6.1 导电性与反荷离子的关系[8]

具有高质子导电性的固体杂多化合物（HPC）有一个通式：$A_3PM_{12}O_{40}\cdot nH_2O$，A = H，Li，Na，K，Rb，Cs，$NH_4^+$，M = Mo，W。导电性取决于结晶水数目 n，反荷离子特性及温度、相对湿度等条件。HPC 的基本结构部分为杂多阴离子 $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$，是典型的 Keggin 结构，中心原子 P 采取四面体配位形式与氧相连。结晶水分子排列在杂多阴离子之间，形成氢键系统。如图 2-1，图 6-2 是 HPC（1:12 系列 A）反荷离子与阴离子排列图，属立方晶系，图 6-3 是 HPC 晶体中的水与氢键体系。

$H_3PMo_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ 与 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ 的电导率分别为 0.18 和 0.17 S·cm^{-1}[2]；活化能分别为 15.5 和 13.7 kJ·mol^{-1}。这两种物质含有较高的结晶水，因而不稳定，易于失去水分子而降低其导电性。

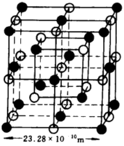


图 6-2 HPC 的阴离子与阳离子排列图
○—阳离子；●—阴离子

将市售 HPC 样品在水溶液中缓慢冷却得到单晶（直径为 15 mm 左右）。晶体在室温，相对湿度（RH）为 80%。压力为 10^8 N·m^{-2}下压成薄片。使用铂电极组成铂|样品|铂电池。

用向量阻抗仪 BM507 测定导电性。温度范围为 210~310 K，频率范围为 0.5~100 kHz。

样品中结晶水的数目用示差热分析仪通过热分析法测定，升温速率为 5~10 K·min^{-1}。

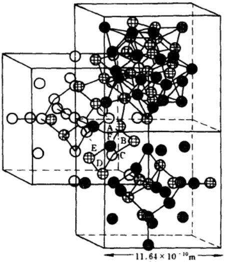


图 6-3 HPC 晶体中的氢键

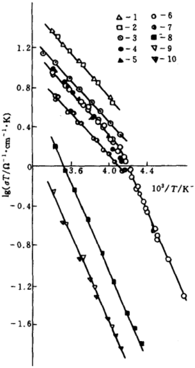


图 6-4 HPC 的电导率与反荷离子（阳离子）、温度的关系图（HPC 的结晶水 $n = 11 \sim 12$）

1—$Rb_2HPW_{12}O_{40}$；2—$Cs_2HPW_{12}O_{40}$；
3—$(NH_4)_2HPW_{12}O_{40}$；4—$K_3PW_{12}O_{40}$；
5—$Rb_3PW_{12}O_{40}$；6—$Cs_3PW_{12}O_{40}$；
7—$(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$；8—$H_3PW_{12}O_{40}$；
9—$Na_2HPW_{12}O_{40}$；10—$Na_3PW_{12}O_{40}$

图 6-4 给出了不同的 HPC，当杂多阴离子一定（$PW_{12}O_{40}^{3-}$）、反荷离子不同时，其电导率不同。被测的 HPC 可分为二类，一类是含有 K^+，Rb^+，Cs^+，NH_4^+ 的反荷离子时，电导率都较高，而第二类含 H^+、Li^+、Na^+ 反荷离子时，电导率较低。从图中还看到，所有酸式盐的电导率均高于中性盐。

lg（σT）对 T^{-1} 作图符合 Arrhenius 规律：

$$\sigma T = A \cdot \exp(-E/KT)$$

值得注意的是，12-钨磷酸的中性盐，K^+、Rb^+、Cs^+ 和 NH_4^+ 盐其电导率超过了 12-钨磷杂多酸。Na^+ 盐的电导率比 12-钨磷酸小。但是，当 n 较大时，其电导率仍很大。这种现象可以用水分子的晶间作用解释，即水分子与杂多阴离子外部氧原子之间存在如下式所示的相互作用：

$$(PW_{12}O_{40})^{3-} + xH_2O \rightleftharpoons [(PW_{12}O_{40})(HO)](3+x)^- + \cdots + xH^+$$

沿 HPC 表面的质子传递不需要激发过程（隧道机理），但是在阴离子之间的跃迁，则有可能

会受到水分子翻转的限制。利用这个假设能够解释第一类和第二类 HPC 导电性的不同。对于第一类 HPC，由于反荷离子体积大，不易极化水分子，因而能使水分子的分解来得容易，从而提高质子的实际浓度。对于第二类 HPC，小的反荷离子可极化水分子，阻碍其分解、降低质子的实际浓度而导致电导率下降。

6.2 导电性与结晶水数目的关系[9]

HPC 的导电性与结晶水数目关系极大。首先让我们看一下图 6-5，十分明显，对同一种 HPC 来讲，由于结晶水 n 的个数不同有很大变化，随结晶水的减少，电导率下降[8]。

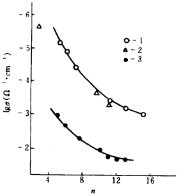


图 6-5 HPC 结晶水数目与电导率关系
1—$Na_2HPW_{12}O_{40}$；2—$Na_3PW_{12}O_{40}$；3—$Cs_3PW_{12}O_{40}$

$H_3PM_{12}O_{40}\cdot nH_2O$（M = W、Mo），在一定温度和相对湿度范围内，有一稳定存在区域[10]，在各自的稳定区域内，电导率与 n 有一定关系。

将 $H_3PW_{12}O_{40}$（WPA）和 $H_3PMo_{12}O_{40}$（MPA）溶于水使其析出晶体（最好直径为 15 mm 左右），在室温、RH 为 80%～85%下压成粉末，在特定气氛中使 HPC 达理想标准，从而获得特定结晶水的 HPC。图 6-6 给出了含 $29H_2O$，18、20、13 个 H_2O 的电导率值，可见含 $29H_2O$ 的 WPA、MPA 的 σ 值最高。这种现象很容易理解，氢键系统是质子导电的通道，在低水合物中，氢键系统不能像在高水合物中建立得那样完全，导致了导电性有差异。采用脉冲场梯度 ^1H NMR 和交流电导法研究 $HPC\cdot nH_2O$（n = 29、21、14、6）的质子自散射和导电性[15]。

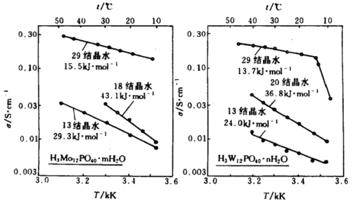


图 6-6 电导率与温度、HPC 结晶水个数关系

不同结晶水的 HPC，导致了邻近离子不同的定位方式，对 $HPC\cdot 6H_2O$[11]、$HPC\cdot 14H_2O$[12]、$HPC\cdot 21H_2O$[13]和 $HPC\cdot 29H_2O$[14]已做了单晶衍射。这些物质的较高的电导率起源于固态时的强酸性。能够确定质子位置的只有 $HPC\cdot 6H_2O$[11]，对其进行单晶中子衍射发现，所有氢均处于近平面上。$H_5O_2^+$ 呈中心对称形式。因此，$HPC\cdot 6H_2O$ 的分子式可写成 $[H_5O_2^+]_3\ [PW_{12}O_{40}]^{3-}$，对 $HPC\cdot 21H_2O$ 和 $HPC\cdot 29H_2O$ 进行中子衍射研究发现，水分子表现

出明显的热运动[13,14]。

含不同结晶水的HPC的制法有一定要求，例如，制备含21，14，$6H_2O$的12-钼磷酸时，先使HPC形成一个湿团（12-钼磷酸用少量去离子水溶解，过滤除去不溶物杂质，令其出现结晶，不断搅拌），然后按下述操作进行。

（1）$HPC\cdot 21H_2O$

将湿团在$T=25℃$，RH=70%下，干燥48h，热重分析知其分子式为TPA·21（±0.5）H_2O，用X-射线粉末衍射法知其属正交晶系（$a=2.0776(5)$nm，$b=1.3076(2)$nm，$c=1.8896(5)$nm），与单晶结果一致[13]。

（2）$HPC\cdot 14H_2O$

将湿团在$T=25℃$，RH=45%下，干燥至少24h，热重分析知其分子式为TPA·14（±0.5）H_2O。用X-粉末衍射法知其属三斜晶系（$a=1.434$（1）nm，$b=1.447$（2）nm，$c=1.392$（3）nm，$\alpha=111.94°$，$\beta=110.06°$，$\gamma=61.48°$），与同晶型的钼磷酸结果相似[12]。

（3）$HPC\cdot 6H_2O$

高结晶水的水合物在105℃下烘干24h，热重分析知其分子式为TPA·6（±0.5）H_2O。用X-射线粉末衍射法知其属于立方晶系。

6.3　导电性与温度的关系

图6-6十分明显的指出，当HPC的结晶水一定时，随温度的升高，电导率有所增加。但应注意，温度不要升的太高，否则高水合物的HPC将发生去水化作用。

采用脉冲场梯度法（PFG）可以测得^1H的自散射系数D。在水合质子电解质中，^1H核的自散射机理一般不是电荷转移机理。只有当^1H的$D>10^{-7}cm^{-2}\cdot S^{-1}$时，才能使用PFG法。NMR法测定的是整个$^1H$的效果，而不是表面单个$^1H$的效果，因此$D$值是整体物质中$^1H$运动的特征量。自散射系数$D$与温度的关系如图6-7所示，图中没有列出$HPC\cdot 6H_2O$的数值，因为它的$D<10^{-7}cm^{-2}\cdot S^{-1}$。

通过测定D、σ等可得到活化能数值，列入表6-2中（测定的D、σ值均符合Arrhenius规律）。假如自散射和导电过程采用同一机理的话，则D与σ可以通过Nernst-Einstin方程来联系：$\sigma=(Ne^2/KT)D$。

表6-2　对$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$通过测定$D$、$\sigma$得到的$E_A$值（活化能）

化　合　物	测　　量	温度范围/K	$E_A/kJ\cdot mol^{-1}$
$HPC\cdot 21H_2O$	D，σ	D：275～325	18±2
		σ：278～310	43
$HPC\cdot 14H_2O$	D，σ	D：280～325	16±1
		σ：255～303	32±4
$HPC\cdot 6H_2O$	σ	255～303	27±2

把300 K时的D值代入上述公式中，可得到300 K时的σ值，如图6-8所示，计算值与实验值（●为计算值）并不符合，从表6-2中的通过测定D与σ所得的活化能也是不相同的。这些现象均表明，^1H自散射机理不同于电荷（H^+）转移，导电过程可能是通过晶粒间界完成的。

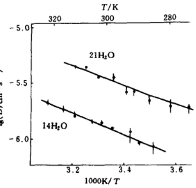


图 6-7　$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 自散射系数与温度的关系

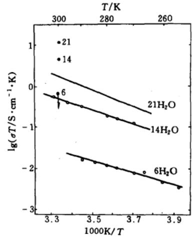


图 6-8　$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 在 300K 时对固定结晶水时，σ 实验值与计算值关系（●为计算值）

6.4　用直流（dc）及交流（ac）导电法研究 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ 的导电性[16]

上节研究了用脉冲场梯度^{1}H NMR 和交流导电法研究 12-钨磷酸的质子自散射和导电性。研究表明，高水合物 HPC 的导电机理不同于自散射机理，导电过程可能是通过晶粒间界完

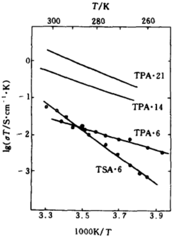


图 6-9　TPA（●）和 TSA（○）$_{ac}$ 电导率与温度关系
TPA 指 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$；
TSA 指 $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$

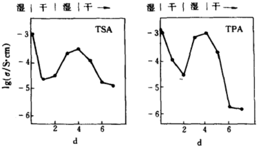


图 6-10　298K，Pt 黑为电极，湿度变化对 TSA 和 TPA ac 电导率的影响

完成的。这里的 ac 用 HP4192ALF 阻抗分析仪测量，用 HP87XM 计算机系统进行记录，温度范围：$255 < T/K < 303$，频率扫描（5 Hz ~ 1 MHz）。dc 用实验室恒电压器测量，极化电势为 0.1 ~ 0.5 V。当以 Ag 作电极，测定的 ac 电导率与温度的关系见图 6-9，当用可逆电极研究 ac 时，在流动气体条件下，ac 电导率的变化如图 6-10 所示。当通过的是干燥的氢气时，电导率有所下降。当通过的是相对湿度（RH）50% 的氢气时，电导率升高。这种现象在图 6-11、图 6-12 中也能看到。

当用可逆电极研究 dc 时，电极只对氢为可逆，能够产生持续电流的离子只有 H^+。实验结果证实（图 6-11、6-12）TPA 和 TSA 的导电性起源 H^+。对于给定的 RH 值，ac 和 dc 电导率值为同一数量级，但 dc 的值要低些，这是由于电极极化所致。

这样，通过对 $TPA \cdot 6H_2O$ 和 $TSA \cdot 6H_2O$ 的研究，提出一个质子导电机理，认为质子导电是通过晶体表面实现的。利用可逆电极，导电性随相对湿度的增加而增加。

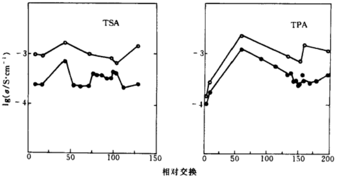


图 6-11 298K Pt 黑为电极，ac（○），dc（●）50%RH，H_2 dc 负载变化为 0.1 ~ 0.5V，相对交换（Relative exchange）是通过电流的电子摩尔数与样品摩尔数之比

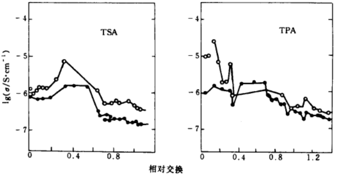


图 6-12 298K Pt 黑为电极，ac（●），dc（○）干燥的 H_2，dc 负载为 0.5V，相对交换定义与图 6-11 相同

6.5 用杂多酸制备质子传导非晶态膜[17]

具有高质子传导性的薄膜，越来越引起人们的重视。这种高质子传导膜在电镀铬工艺、感湿元件（感湿传感器）和电化学装置中具有广泛的使用价值。但迄今对其研究仍然是有限的。

采用溶胶凝胶法制备了含有钼磷杂多酸的二氧化硅固态薄膜，发现它具有高质子传导性，研究了薄膜导电性与相对湿度的关系及用 x-射线衍射和红外光谱测定的结果。

将8%(*w*)的硝酸溶液，加入到 Si（OEt)$_4$ 和 EtOH 的混合液中，搅拌 3 h，加入适量的 12-钼磷杂多酸，再搅拌 3 h，得浅黄色溶液，此溶液用于制备凝胶膜。用 EtOH 冲释溶液，在控制湿度条件下，以玻璃板为底物，完成涂层过程，制得薄膜，由于杂多酸含量不同可制成不同的薄膜。

当杂多酸的浓度为 0%，15%，26%和 42%时，可得到四种组成的凝胶膜，产物均为透明，膜厚从 0.1 ~0.4 μm，图 6-13 是它们的红外光谱。

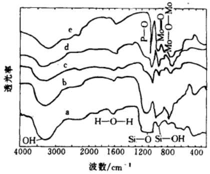


图 6-13 含 12-钼磷杂多酸的 SiO_2 膜的 IR 光谱

a—含杂多酸 0（*w*%）；b—含杂多酸 15（*w*%）；c—含杂多酸 26（*w*%）；d—含杂多酸 42（*w*%）；e—12-钼磷杂多酸晶体

从 IR 谱图中可见，纯 SiO_2 在 1130 和 950 cm^{-1}处有两个强峰，这两个峰分别被指认为 Si—O 和 Si—OH 键的伸缩振动。当 MPA 组成大于 15%时，从图中可见，在 1070，950，870 和 760 cm^{-1}处有强吸收峰，这四个峰在 MPA 中也可看到是 Keggin 结构杂多化合物的特征峰。1070 cm^{-1}是 P—O_a 的伸缩振动峰，950 cm^{-1}是 Mo═O_d 键的伸缩振动峰，870，760 cm^{-1}是 Mo—O—Mo 的伸缩振动峰。上述测定结果表明，$PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 仍存在于硅胶膜中未遭破坏。

实验结果还表明，当相对湿度增加时，电导率明显增加。相对湿度从 60% ~ 90% 范围内，电导率增加 1 ~ 2 个数量级。相对湿度为 90%时，我们可以观察到较高电导率，薄膜中杂多酸含量越高，导电性越强。含 92%杂多酸薄膜，$RH = 90\%$时，电导率为 $3\times10^{-3}S\cdot cm^{-1}$，当相对湿度降低时，每种样品导电性降低。这说明导电性与相对湿度有极大关系，由此可知，导电是由于质子传递所致，含有大量杂多酸的凝胶膜具有高质子传导性，杂多酸是晶体中最好的质子传导体。因此，$PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 能提高质子传导性，高质子传导体可能与 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的含水量有关。

在 1 kHz 的频率下，电导率对相对湿度的变化极为敏感，lg*G*（*G*：电导率）对相对湿度 *RH* 的关系为线性关系。因此，可以试想把这种薄膜应用在感湿元件中。

每一组成的凝胶膜 X-射线粉末法结果表明，是非晶态型。

6.6 HPC 高质子导体在水分除去器中的应用[4]

一般使用的水分除去剂大多为硅胶、分子筛等，这些水分吸附剂吸附水的能力有限，达饱和吸附状态后则不能继续吸水。同时不适宜于在高温、高湿度环境中使用。采用杂多酸高质子导体作为水分除去剂则可克服上述缺点。

图 6-14 中所示的是水分除去器的示意图，其各部分说明如下：

1 为容器，2 为容器 1 中存在的水的气体，3 为气体 2 中的水分，4 为第一个多孔性电极，5 为电导率较高的 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$ 或 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$，6 为第二个多孔性电极，7 为由 4，5，6 组成的电池，8 为绝缘物，9 为将 4 和 6 连接起来的直流电源，在 5 的表面发生下述反应：

$$H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

根据这个反应，在气体 2 中包含的水分 3 被分解。氧分子 10 是容器 1 中剩余的，被分离的氢离子 11 向图中所示箭头方向移动，到达多孔性电极 6 后，在界面处发生下列反应：

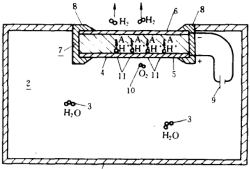


图 6-14　水分除去器示意图

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$，$H_2$ 从多孔性电极 6 中逸出，至此，容器中水分被除去。

6.7　HPC 高质子导体在燃料电池中的应用[18]

我们知道，12-钼磷杂多酸（MPA）在室温下其电导率可达 0.2 $S\cdot cm^{-1}$，日本的中村等人在适合于常温条件下，氢-氧燃料电池的固体电解质方面进行了大量的研究，取得了进展。

图 6-15 是氢-氧固体燃料电池示意图，1 是固体电解质，2，3，6，7 是碳管，4，5 是电极（4 是阳极，5 是阴极）。将一定量的 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$ 或 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$ 研成粉末，在 1000 $kg\cdot cm^{-2}$的压力下把它压成直径 18 mm，厚 3 mm 的小片作为固体电解质。氢电极，氧电极则由含 50% 的 Cu_2O 粉末和 50% 的石墨混合而成。该电池所发生的电化学反应为：

氢电极：　$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$

氧电极：　$\frac{1}{2}O_2 + 2e \longrightarrow O^{2-}$

$O^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O$

总反应：　$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$

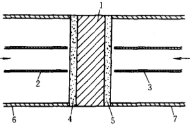


图 6-15　氢-氧燃料电池示意图

常温型的燃料电池，为了使电池反应顺利地进行，催化剂是必需的，一般以铂黑为催化剂，端电压为 0.5 V 时可得到 100 $mA\cdot cm^{-2}$的电流密度。

这类高质子导体，不仅在燃料电池，在二次电池、电容器、传感器、氢泵等方面都将有重要应用前景。但必须认识到，这类物质最大的缺点是结晶水为沸石水极易失去，从而电导率下降。因而稳定性问题是人们面临的严厉挑战。

6.8 HPC固体电解质的电致变色性[19]

具有电致变色性的物质，现已被用于电致变色显示技术中。电致变色显示技术具有多种优点，例如，生动的颜色变化，广阔的视野及记忆功能。以往的无机化合物 WO_3 是典型的电致变色物质，其薄膜可用离子分散或真空处理法制得，但这种电致变色材料所得到的颜色是有限的。为提高电致变色特性改变分子结构是困难的。相反，有机化合物则具有多种颜色，其分子结构易于用常规化学法进行控制。因此人们设想将无机电致变色物质与有机可导电聚合物掺合一起，可望比单一物质要好。

考虑到杂多酸是一类优秀的质子导体，可采用 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$（WPA）作无机电致变色物质。吡咯是一种有用的导电材料，且易聚合、易成膜是具有较高导电性和化学稳定性的导电材料，吡咯（PPy）又易与其他官能团分子相结合，因而是理想的导电材料。

PPy/WPA复合电极的制备：吡咯的电化学聚合和水溶液中的WPA钠盐，可在电极上形成光滑的PPy/WPA薄膜。在此聚合过程中，不需要支撑电极，这是因为在电化聚合中，WPA的钠盐具有高传导性。WPA与吡咯的比例为0.126，正电荷数与吡咯单元的掺杂比是0.378。可以看出，对于配位的WPA有3个负电荷，掺杂比例对于PPy与其他阴离子所形成的薄膜是一样的。

PPy/WPA伴随着电致变色性有两个氧化还原尖峰。较高的电势对应于配位的WPA氧化还原作用，较低的电势对应于PPy的氧化还原作用。当PPy降至 < -400 mV时，在中性溶液中，配位的PPy/WPA从母体中释放出来。而在酸性溶液中（pH = 2）WPA则不被释放。PPy/WPA在中性溶液中（pH = 7），对应于不同的氧化还原态，呈现出蓝、红和黄色。然而，PPy/WPA在酸性溶液中则呈现蓝、红和蓝紫色。蓝色和黄色分别指认可氧化和还原的PPy，红色和蓝紫色分别被指认为在氧化和还原的PPy之中的WPA。WPA的红色是配位的WPA和吡咯分子相互作用的结果，因而PPy/WPA复合电极具有多电致变色性。

WPA在 -200 mV时，被还原的WPA在750 nm处有强吸收带，水溶液呈蓝紫色。WPA的氧化还原行为及其颜色变化可描述为：

$$\underset{\text{无色}}{\text{WPA(氧化)}} \longrightarrow \underset{\text{蓝紫}}{\text{WPA(还原)}} \qquad E_{pc} = -130\ \text{mV}$$

而PPy/WPA复合电极的氧化还原可描述为：

$$\text{PPy(氧化)/WPA(氧化)} \xrightarrow[E_{pc}=-230\ \text{mV}]{} \text{PPy(氧化)/WPA(红色)} \xrightarrow[E_{pc}=-480\ \text{mV}]{} \text{PPy(红色)} + \text{WPA(红色)}$$

通过采用酸性溶液可防止WPA的释放，在酸性溶液中，释放出的WPA的量减少，剩余的WPA没有与PPy发生静电作用，但它可以作为掺杂剂在以后的PPy氧化过程中与PPy配位。因此可以设想，在酸性溶液中，PPy/WPA具有可再现的氧化还原行为。

6.9 HPC的热稳定性[20]

多酸的稳定性大致包括三个内容，即，①热稳定性，②氧化还原稳定性，③酸-碱稳定性。HPC作为高质子导体，它的导电性与结晶水有关。而我们知道，多酸的结晶水为沸石

水，可自由进出，在一定的温度下，结晶水可失去，从而电导率降低，正像前面提到的，如何稳定杂多酸已成为 HPC 作为高质子导体应用的关键。图 6-16 示出了 12-钼磷酸和 12-钨磷酸的 TG-DTA 谱图。从图中可见，对于 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot29H_2O$，DTA 在 50 ~ 120℃主要分两步脱水，它的不可逆分解温度为 420℃。而从图 6-17 中看到，$H_3PW_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ 则在 66℃，220℃左右分别脱去水，其不可逆分解温度为 588℃。不论是 12-钼磷酸还是 12-钨磷酸，当加热到 300℃左右时全部失去结晶水。但如果将已失水的 HPC 在室温、高湿度的气氛中放置一天，再测 TG-DTA 曲线则与没失水前基本一样。这意味着近一天则可几乎恢复结晶水。进一步的研究指出，这些 HPC 在空气或氧气氛下，在一定的温度、湿度范围具有稳定特性。图 6-18 和 6-19 给出了这方面的数据。

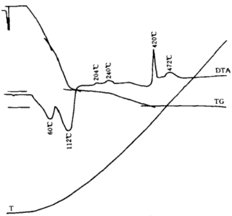


图 6-16 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ TG-DTA 图

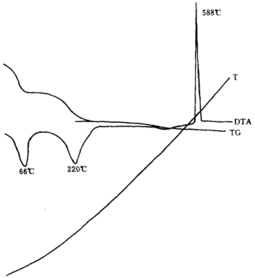


图 6-17 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ 的 TG-DTA 图

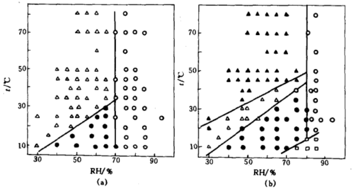


图 6-18 在空气或氧气气氛下，杂多化合物在一定的温度、湿度时的稳定范围

(a) $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot mH_2O$ $m\to0$，$29H_2O$；●→$18H_2O$；△→$13H_2O$；

(b) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 当 $n\to0$ 代表 $29H_2O$；●→$20H_2O$；△→$13H_2O$；▲→$6H_2O$；□→低温相

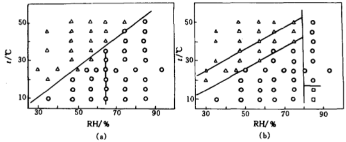


图 6-19

(a) 杂多化合物 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot mH_2O$ $m\to0$，$29H_2O$：●→$18H_2O$；△→$13H_2O$；

(b) $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ $n\to0$，$29H_2O$：●→$20H_2O$；△→$6H_2O$；□→低温相

从图中可见，对含 $29H_2O$ 的 MPA 和 WPA 来讲，在 10～80℃的温度范围稳定，湿度对其稳定范围起决定作用。

6.10 HPB 新型高质子导体[21～24]

杂多蓝（Heteropoly blue——HPB）是杂多酸盐的还原产物，是一类混合价态配合物，具有比杂多酸（盐）优异的抗酸解、抗碱解特性。杂多酸（盐）还原为杂多蓝，仍具有完整的三级结构，热稳定性随还原程度的增大而增大，这是阴离子表面电荷密度增加的反映。更重要的是杂多酸还原为杂多蓝后，反荷离子中的氢个数增加，如 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 还原成两电子杂多蓝后成为 $H_5PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$，四电子杂多蓝为 $H_7PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$，是构成组成水的重要一环，这十分有利于质子导电，而又不易失去。东北师大化学系无机教研室，合成了未见文献报道的四大系列共 58 个固体杂多蓝，稀土型杂多蓝和双系列杂多蓝均属开拓性工作，国际上制得的其他系列固体杂多蓝也数量很少。

前已叙及，杂多化合物具有很高的电导率，但因其易失水，且随温度升高，电导率也升高的温程很窄，所以，它的应用受到限制。我们的目的是企图寻找到一种较杂多化合物具有较大优势，既可以有效地克服它的缺点，又不影响其电导率的新型固体电解质的高质子导体。考虑到杂多蓝的热稳定性、酸碱稳定性都优于杂多酸（盐），特别是热稳定性，一般要比其母体杂多酸提高近 70℃。此外，Keggin 结构杂多酸被还原为杂多蓝后，结构基本保持不变，而可导电的质子数增加，在相同条件下，其质子电导率比母体杂多酸有所提高，且电导率随温度增加升高的温程范围扩大，这是至关重要的一点，是迄今为止，未见国内外文献报道的一类新型固体电解质的质子导电功能材料，十分有发展前途。

采用恒电位电解法制备杂多蓝。例如，$H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot18H_2O$（四电子钼磷杂多蓝，简写为 4e-$PMo_{12}$以下类同）的制备和离析：准确称取一定量的 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot29H_2O$ 溶于 0.5 mol HCl-50%二氧六环的混合剂中，电解还原过程中，将电解液用 N_2 气搅拌和除 O_2。控制电位为 0.06 V，以库仑指示剂指示还原程度，当电解到所需要的程度时，将杂多蓝溶液置于真空干燥器中，放置一周左右，即可析出杂多蓝固体，重结晶二次。

关于结晶水数目的确定，例如，$H_3PMo_{12}O_{40}\cdot29H_2O$，由于极易失水，考虑到 TG-DTA 测定时间较长，难以保证测定时不失水。因此，除了作热重-差热分析外，我们还采用更精确

的密度测定法：分别取二种条件下结晶出来的 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ 晶体，用一根极细的尼龙绳将其悬浮在经提纯的 CCl_4 溶液中，测得质量为 m_1，再精确称出它在空气中的质量 m_2，根据阿基米德定律 $f_{浮}=d_{CCl_4}\cdot V$，则 $V=\dfrac{f_{浮}}{d_{CCl4}}$，所以 $d_{PMo12}=\dfrac{m_2}{V}=\dfrac{m_2\cdot d_{CCl4}}{m_2-m_1}$，计算出密度后，根据文献上提供的晶格点阵数据，即可求出 H_2O 的含量，结果见表 6-3，二次的平均结果含水数目为 29.0，而热分析结果为 28.1。

表 6-3　密度法测 HPC 结晶水数目

$H_3PMo_{12}O_{40}\cdot nH_2O$	密度计算值（平均值）	含水数目（平均值）
8～10℃	2.475	29.01 } = 29.00
9～4℃	2.474	28.99 }

通过 TG-DTA 测定，①得到了水数目为 28.1；②更重要的看到了杂多蓝的脱水温度更高于母体。请看图 6-20 和图 6-21（与图 6-16 和图 6-17 对比）。

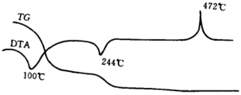


图 6-20　$H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot 18H_2O$ TG-DTA 图

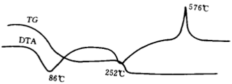


图 6-21　$H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot 6H_2O$ TG-DTA 图

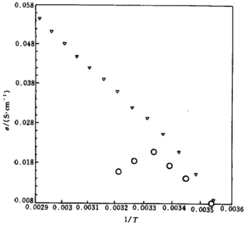


图 6-22　$H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot 18H_2O$（▽）与 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 18H_2O$（○）的电导率比较

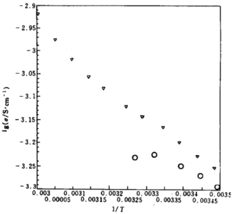


图 6-23　$H_7PW_4^{V}W_8^{VI}O_{40}\cdot 6H_2O$（▽）与 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$（○）电导率比较

电导率的测定结果请见图 6-22 和图 6-23。从中可见 $H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot 18H_2O$ 的电导率比

$H_3PMo_{12}O_{40}\cdot18H_2O$ 的电导率要高，$H_7PW_4^{V}W_8^{VI}O_{40}\cdot6H_2O$ 的电导率则比 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot6H_2O$ 的电导率高；从图中还可以看到，杂多蓝随温度升高电导率增加的温程范围要比杂多酸宽。对于杂多蓝其电导率直至 330K 仍未降低，而杂多酸一般在 303 ~ 313 K 时便因失水而导致其电导率不可逆转的降低。

由此可见，杂多蓝是一类在同等条件下，电导率较 HPC 高，稳定存在的温度范围也比 HPC 高的新型未见文献报道的质子导体。

对 $H_7PMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot4H_2O$，$H_5PMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}\cdot4H_2O$；对 $H_8SiMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot5H_2O$，$H_6SiMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}\cdot5H_2O$；对 $H_7AsMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot5H_2O$，$H_5AsMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}\cdot5H_2O$ 及 $H_8GeMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}\cdot4H_2O$，$H_6GeMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40}\cdot4H_2O$ 都得到同样的结果。其 4e-杂多蓝的电导率高于 2e-杂多蓝的电导率。所以电导率：4e-杂多蓝 > 2e-杂多蓝 > 母体酸。

我们还报道了稀土杂多酸（盐）高质子导体的研究，$K_{13}[Ln(SiW_{11}O_{39})_2]\cdot nH_2O(Ln=La,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd)$具有较优秀的导电性，研究了结晶水、反荷离子等对导电性的影响。此外，我们还在“以杂多酸（蓝）锂为电解质的聚并苯二次电池的研究与开发”，“多金属氧酸盐—液体双电层电容器中的新型电解质”研究取得进展[25]。

参 考 文 献

[1] a) 中村治. 化学総説. 1993, **20**: 177

b) Glasser L. Chem. Rev. 1975, **75**: 21

[2] Nakamura O. Chem.Lett. 1979, **17**: 18

[3] Signal Co Inc. Japan Patent 62, 172, 084 1987

[4] Yamauchi S. Japan Patent 62, 277, 126 1987

[5] Nakamura O. U.S. Patent 4, 554, 224 1985

[6] Ukshe E, Leonova L, Atovmyan L. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1985, **285**: 1157.

[7] Steinberg V, Erofeev L, Korosteleva A. Elektrokhimiga. 1988, **24**: 954

[8] Ukshe E, Leonova L, Korosteleva A. Solid State Ionics. 1989, **36**: 219

[9] Nakamura O, Ogino I. Mat. Res. Bull. 1982, **17**: 231

[10] Nakamura O, Ogino I. Solid State Ionics. 1981, **3/4**: 347

[11] Brown G M, Spirlet M R, Busing W R. Acta Crystallogr. 1977, **B33**: 1038

[12] D' Amour H, Allman R. Z. Kpist. 1976, **143**: 1

[13] Srirlet M R, Busing W R. Acta Cryst. 1978, **B34**: 907

[14] Spirlet M R, Brown G M, Busing W R. Acta Cryst. 1975, **A31**: 580

[15] Slade R S T. Solid State Ionics. 1988, **28**: 594

[16] Slade R S T, Pressman H A. Solid State Ionics. 1990, **38**: 207

[17] Masahiro T. J. Am. Ceram. Soc. 1989, **72** (3): 484

[18] 中村. 大阪工業技术試驗所報告. 1988, 375

[19] Takeo S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1988, **84** (11): 3941

[20] 王作屏，牛景阳，许林，彭军，王恩波. 化学学报. 1995, **53**: 757

[21] 余新武，刘术侠，王恩波. 化学学报. 1996, **54**: 864

[22] 王力，刘宗瑞，周云山，王恩波. 高等学校化学学报. 1997, **18** (6): 846

[23] Wang E B, Li B T, Wang Z P. Chem. Rec. Chin. Univ. 1995, (4): 360

[24] Wang E B, Li B T, Wang Z P. Trans. Met. Chem. 1996, **22**: 462

[25] 王戈，东北师大硕士论文 (1995)；王秀丽，东北师大硕士论文，(1996)；辛明红，东北师大硕士论文 (1997)

7. 多阴离子的相转移化学

1984 年，Pope 等人采用相转移试剂，四庚基溴化铵等，将 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 杂多阴离子转移到非极性溶剂中。被转移的杂多阴离子是一类过渡金属，如钴取代的含有配位水的，被称为类金属卟啉杂多化合物。我们知道，这类多酸化合物与其他多酸一样，只在极性大的水溶液中具有很好的溶解性，而不溶于非极性的诸如苯或甲苯中。这类杂多阴离子见图 7-1，表面含有配位的水分子，当用相转移试剂，将之转移到非极性有机溶剂中（如苯、甲苯）后，杂多阴离子的表面的配位水便会失去，例如：

$$[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-} \rightleftharpoons [SiW_{11}O_{39}Co]^{6-} + H_2O$$

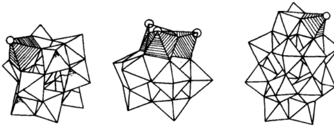


图 7-1 含有配位水的杂多阴离子

○代表配位的水分子；◈代表取代的八面体

(a) 是一取代 Keggin 型杂多化合物如 $[ZW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$；(b) 是三取代的 Keggin 型杂多化合物；

(c) 是一取代的 Dawson 型杂多化合物如 $[P_2W_{17}O_{61}M(H_2O)]^{n-}$

失去配位水的 $[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ 具有不饱和配位点，这样的不饱和配位点，可被不同配体配位（如无机小分子 SO_2、NO 等），从而形成杂多阴离子的相转移化学。其意义是很明显的，使得在水溶液中不能进行的反应，在非极性的有机溶剂中有可能进行了，拓宽了化学新领域[1~10]。

7.1 杂多阴离子的相转移脱水

1984 年 Pope[5] 用四庚基溴化铵将 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$，$[BW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{7-}$，$[P_2W_{17}O_{61}Co(H_2O)]^{8-}$ 和 $[SiW_9O_{37}Co_3(H_2O)_3]^{10-}$ 等转移到甲苯中。其中配位水的脱去可采用通入氮气或氩气及真空干燥法。伴随着配位水的脱去，溶液的颜色发生变化，如 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 是粉红色，脱水后 $[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ 溶液为草绿色（见图 7-2）。

实验发现，不同的杂多阴离子其脱水难易不同。如 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$，$[BW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{7-}$ 可在相转移的同时立即脱水，颜色变化明显。而有些则需要通 N_2，采用真空干燥、分子筛等方法才能脱水。这被认为与杂多阴离子的本身结构、中心离子（Si、Ge、P）和取代金属种类及杂多阴离子的总电荷数有关。实验还发现，在相转移的同时约有 20 ~ 30mol H_2O/mol HPA 被带进有机相。但如果无杂多阴离子参与，直接用（THA）Br 进行转移，同样

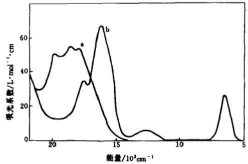


图 7-2 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 和 $[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ 在甲苯/（THA）Br 中的吸收光谱

a—$[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$；b—$[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$

会带进这么多的水。因而人们认为这些水是包裹在（THA）Br 形成的可逆胶束中被带进有机相的。但不管是哪种情况，这么多的水已大大超过水在有机相苯或甲苯中的通常溶解度。一般通 1～2h 的 N_2 便可使这些水除去，至少能降低到 1～2mol 水/mol HPA。有人认为这种使非极性溶液中水量的降低，是导致杂多阴离子表面配位水趋于分解的原因之一。我们的研究表明[11～13]，对于含 Co^{2+}（见表 7-1）的杂多阴离子，最难脱水的是 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$，其次是 $[GeW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$，$[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{5-}$。脱水的难易程度与中心离子的电负性有关。实验中还发现，脱水越容易的杂多阴离子，进行水分子配位越难，同样，脱水越难的杂多阴离子进行水分子配位越容易。从图 7-3 中可见，对于一些易脱水的杂多阴离子，例如 $[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{5-}$ 在相转移过程中已发生部分脱水（λ_{max}539→604nm）。完全脱水后的 $[PW_{11}O_{39}Co]^{5-}$，当加入一些 Lewis 碱如吡啶、丙酮、$CHCl_3$、C_2H_5OH 等，其可见光谱的峰值、峰型仍与 $[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{5-}$ 有差别，反映它很难再配位。而对于 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 则不然，$[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 是红色的，在 0.1mol·dm^{-3}（THA）Br 的苯溶液中，λ_{max} = 547nm，当加入其他 Lewis 碱后可见光谱数值基本接近 539nm，溶液又恢复呈红色，见图 7-4。

表 7-1 含 Co^{2+} 的杂多阴离子-H_2O 和杂多阴离子-L（L 为 Lewis 碱）在苯/0.1mol·dm^{-3}（THA）Br 中的配合物溶液光谱/nm①

配体 L	杂多阴离子			
	$SiW_{11}O_{39}Co(L)^{6-}$	$PW_{11}O_{39}Co(L)^{5-}$	$GeW_{11}O_{39}Co(L)^{6-}$	$P_2W_{17}O_{61}Co(L)^{8-}$
H_2O	539 520 494	604 540 519 495 (sh)	545	540 520 490 (sh)
—	587 547 521 480 (sh)	612 546 531 (sh)	587 546	588 546
吡啶	522 496	518 492	537 501	522 497
丙酮	542 518 490	515 486	541 500	—
乙腈	541 518 498	567 510 481	540 520	512 (sh)
氯仿	576 544 518 490	516 490	543	543
乙醇	—	571 496	—	—

① 在苯/0.1 mol·dm^{-3}（THA）Br 溶液中 $SiW_{11}O_{39}Co(L)^{6-}$，$PW_{11}O_{39}Co(L)^{5-}$，$GeW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$，$P_2W_{17}O_{61}Co(H_2O)^{8-}$ 杂多阴离子脱去配位水的时间分别为 3h，2.5h，1h. sh 表示肩峰。

对于配体间的相互取代反应，例如，对于杂多阴离子 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 在相转移过程中，仍可进行配体取代反应，即配位的水分子脱去后，可被氯仿、乙醇等取代，生成 $[SiW_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$（其中 L = 乙醇或氯仿等）。它还可与吡啶等进行配体取代反应。取代后的配合物 $[SiW_{11}O_{39}Co(Py)]^{6-}$ 不论峰型、峰位、峰的个数，基本上与其保持一致。在 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 的配体取代反应中发现吡啶的配位能力较强。$[SiW_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$（L = 乙醇、氯

仿），它与吡啶的配体取代反应的电子光谱见图 7-5。

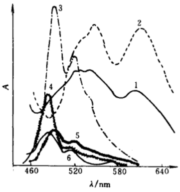


图 7-3　$PW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{5-}$ 的相转移电子光谱图

1—$PW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{5-}$ 在苯/0.1mol·L^{-1}（THA）Br 溶液中；2—$PW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{5-}$ 脱水后；3～6—分别往 2 的溶液中加入吡啶，丙酮 $CHCl_3$，C_2H_5OH 后得到的可见光谱图

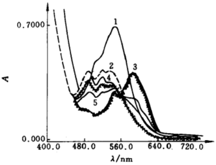


图 7-4　$SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$ 的相转移电子光谱

1—0.01mol·$dm^{-3}$$SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$ 水溶液；2—0.01mol·$dm^{-3}$$SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$ 在苯/0.1mol·dm^{-3}（THA）Br 溶液中；3—0.01mol·dm^{-3} $SiW_{11}O_{39}Co^{6-}$ 在苯/0.1mol·dm^{-3}（THA）Br 溶液中；4—0.01mol·$dm^{-3}$$SiW_{11}O_{39}Co(C_3H_6O)$在苯/0.1mol·$dm^{-3}$（THA）Br 溶液中；5—0.01mol·$dm^{-3}$$SiW_{11}O_{39}Co(CHCl_3)$在苯/0.1mol·$dm^{-3}$（THA）Br 溶液中

××× 表示 0.01mol·dm^{-3}的$SiW_{11}O_{39}Co(CH_3CN)$在苯/0.1mol·dm^{-3}（THA）Br 溶液中

关于影响相转移化学的因素，主要有三大影响因素，即温度、杂多阴离子浓度和通 N_2 量。发现对某些杂多阴离子，温度越高越容易脱水，例如，$[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$（见图 7-6），在常温下需通 N_2 2～3 h，溶液的颜色才能由红变绿色。但如果提高温度，则在 50～60℃时 1 min 内可得同样结果，在沸水浴中这种变化可在瞬间完成。进一步的实验发现，将 $[SiW_{11}O_{39}Co(Py)]^{6-}$ 加热到 80～95℃，在 25s 内溶液由粉红色变成绿色，低于这个温度又复

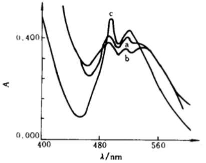


图 7-5　配体之间的相互取代反应的电子光谱图

a—$SiW_{11}O_{39}Co(C_3H_6O)^{6-}$；b—$SiW_{11}O_{39}Co(CH_3CO)^{6-}$；a.b—分别表示被吡啶取代后的电子光谱；c—$SiW_{11}O_{39}Co(Py)^{6-}$ 横坐标不变，纵坐标缩为原来的 A/4

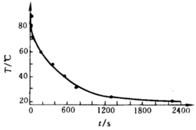


图 7-6　$SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{6-}$ 相转移过程中，温度与脱水时间关系

杂多阴离子浓度为 0.005 mol·dm^{-3}，溶液体积为 5 mL，氮流量为 1.50 mL/s

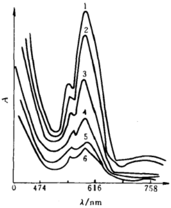


图 7-7 不同浓度的杂多阴离子 $SiW_{11}O_{39}Co\ (H_2O)^{6-}$ 在苯/0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ (THA) Br 溶液中的可见光谱

1～6 的浓度分别为 0.0100 $mol \cdot dm^{-3}$，0.0075 $mol \cdot dm^{-3}$，0.0050 $mol \cdot dm^{-3}$，0.0038 $mol \cdot dm^{-3}$，0.0025 $mol \cdot dm^{-3}$ 和 0.0013 $mol \cdot dm^{-3}$

原。这种颜色随温度变化的“热色现象”表明某些有机配体配位的杂多阴离子，在非极性溶剂中具有较高的热稳定性。

杂多阴离子的浓度影响配位水的脱去，这是可以理解的，浓度越高含配位水量也越多，因而杂多阴离子浓度与脱水时间呈线性关系。不同浓度的杂多阴离子脱水后形成不饱和的杂多阴离子，例如：

$$[SiW_{11}O_{39}Co\ (H_2O)]^{6-} \rightleftharpoons [SiW_{11}O_{39}Co]^{6-} + H_2O$$

$[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ 的峰位基本上都在 547 和 588 nm 处，见图 7-7。通入 N_2，流速越快，脱水时间越短，二者呈线性关系。

上述杂多阴离子的相转移脱水后，溶液中的光谱有改变，溶液的颜色有的由红变绿，有的由绿变红等等，其中通过光谱的改变可推断脱水后存在不饱和结构。我们通过 ESR 谱测试进一步指明了不饱和结构的存在。在室温和 77K 下分别测定了 $[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$，$[SiW_{11}O_{39}Co(Py)]^{6-}$，$[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{5-}$ 和 $[PW_{11}O_{39}Cr(H_2O)]^{4-}$ 及相应的脱水不饱和结构，见图 7-8 和图 7-9。

在室温时 Co^{2+} 存在 ESR 信号，低温时出现超精细结构。室温时 $g = 2.088$，低温时 $g_1 = 2.074$，$g_2 = 2.066$，$g_3 = 2.055$，$g_4 = 2.047$。Co^{2+} 几何结构呈畸变的八面体。对于 $[SiW_{11}O_{39}Co(Py)]^{6-}$ 的超精细结构，$A_N = 12.5G$，$g_1 = 2.011$，$g_2 = 2.003$，$g_3 = 1.995$。进一步证明杂多阴离子存在不饱和结构，也反映出杂多阴离子的配位状况。

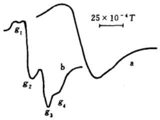


图 7-8 $SiW_{11}O_{39}Co\ (H_2O)^{6-}$ 在苯/0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ (THA) Br 中的 ESR 谱

a—在室温下；b—在 77K 温度下



图 7-9 $SiW_{11}O_{39}Co(Py)^{6-}$ 在苯/0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ (THA)Br 中的 ESR 谱

7.2 杂多阴离子与无机、有机小分子作用

由于脱水后的杂多阴离子，呈配位不饱和状态，具有很高的反应活性。可与一些无机（NO、SO_2、CO 等）、有机（乙醇、丙酮等）小分子配位形成一类新的杂多配合物。1984、1987 年 Pope 研究了 $[SiW_{11}O_{39}M]^{10-}$ （M = Mn、Ni、Cu），$[SiW_{11}O_{39}Co]^{10-}$，$[P_2W_{17}O_{61}Co]^{8-}$，$[P_2W_{18}O_{68}Co_4]^{10-}$、$[PW_{11}O_{39}Co]^{5-}$ 与 SO_2 的反应。我们在 1993 年又研究了 $[GeW_{11}O_{39}Co]^{6-}$，

$[GeW_{11}O_{39}Ni]^{6-}$，$[PW_{11}O_{39}Ni]^{5-}$，$[PW_{11}O_{39}Cu]^{5-}$，$[P_2W_{17}O_{61}Cu]^{8-}$，$[PW_{11}O_{39}Cr]^{4-}$，$[SiW_9O_{37}Co_3]^{10-}$，$[GeW_9O_{37}Co_3]^{10-}$和$[GaW_9O_{37}Co_3]^{11-}$与SO_2的反应。Pope给出了一些L=H_2O，SO_2的杂多化合物的电子光谱，见表7-2。实验中发现，除$[P_2W_{18}O_{68}Co_4]^{10-}$能可逆载$SO_2$外，其他均为不可逆反应[14~22]。

关于杂多阴离子与SO_2的成键问题，Pope列出了不同杂多阴离子与SO_2生成的产物中SO_2配体的振动光谱，见表7-3。从表7-3中看到，HPA—SO_2键合后，S—O伸缩振动移向低波数区。根据前人的研究结果，认为若$\triangle\nu_{as}>190\ cm^{-1}$时，则$SO_2$在化合物中是以O—键合的，若$\triangle\nu_{as}<190\ cm^{-1}$时，则$SO_2$在化合物中是以S—键合的结果。在这里我们认为以S—键合为宜。

表7-2 HPA-H_2O，HPA-SO_2在甲苯/0.1mol·L^{-1}（THA）Br中的电子光谱/nm

杂多阴离子	L=H_2O	L=SO_2
$[SiW_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$	540,520,505	545,515(sh)①,505(sh)
$[PW_{11}O_{39}Co(L)]^{5-}$	565,540,524,495	602(sh),570,540(sh) 520,510(sh),493
$[P_2W_{17}O_{61}Co(L)]^{8-}$	540,520,490(sh)	540(sh)
$[P_2W_{18}O_{68}Co_4(L)_2]^{10-}$	565,548(sh),515	567,510
$[SiW_{11}O_{39}Cu(L)]^{6-}$	②	800
$[SiW_{11}O_{39}Ni(L)]^{6-}$	696,702(sh)	698,718(sh)

① =肩峰。
② =在甲苯中水迅速脱去。

表7-3 在杂多配合物中SO_2配体的振动光谱/cm^{-1}①

配合物	S—O不对称	S—O对称	O—S—O
SO_2(固)	1330,1308	1147	521
SO_2(液)	1325,1305	1120	518
$[SiW_{11}O_{39}Co(SO_2)]^{6-}$	1255	1068	563
$[SiW_{11}O_{39}Mn(SO_2)]^{6-}$	1259,1222	1043	569
$[SiW_{11}O_{39}Ni(SO_2)]^{6-}$	1240	—	580
$[SiW_{11}O_{39}Cu(SO_2)]^{6-}$	1252,1221	—	565
$[P_2W_{17}O_{61}Co(SO_2)]^{8-}$	1257,1222	—	565
$[P_2W_{18}O_{68}Co_4(SO_2)_2]^{10-}$	1260	1132	565

① 实验是在甲苯/1 mol（THA）Br，配合物浓度0.1 mol·L^{-1}条件下做的。

表7-4 7种杂多阴离子与配体作用的电子光谱数据/nm①

杂多配合物	H_2O/nm	NO/nm
$[SiW_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$	539,520,494	563,558
$[GeW_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$	545	561
$[PW_{11}O_{39}Co(L)]^{5-}$	604,540,519,495(sh)	557,548,527(sh)
$[SiMo_{11}O_{39}Co(L)]^{6-}$	603	589
$[SiMo_{11}O_{39}Ni(L)]^{5-}$	748	711,704
$[PMo_{11}O_{39}Ni(L)]^{5-}$	778	804,841
$[P_2W_{17}O_{61}Co(L)]^{8-}$	540,520,490(sh)	585(sh),543(sh)

① 配合物浓度为0.01 mol·L^{-1}，0.1 mol·L^{-1}（THA）Br苯溶液。

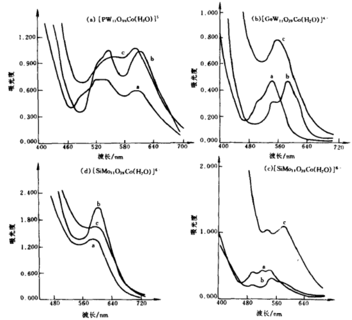


图 7-10　杂多阴离子的电子光谱图

a—含 H_2O；b—脱去 H_2O；c—与 NO 配位

关于杂多阴离子与 NO 的配位反应，我们研究了 $[XM_{11}O_{39}Z]^{n-}$（X = Si、P；M = Mo、W；Z = Co^{2+}、Ni）和 $[P_2W_{17}O_{61}Co]^{8-}$ 与 NO 配位反应，其电子光谱数据见表 7-4。图 7-10 是杂多阴离子分别在与水配位、脱去配位水分子和与 NO 配位这三种情况下的电子光谱图。从中可以看到，杂多阴离子与 NO 作用后电子光谱均有所变化。

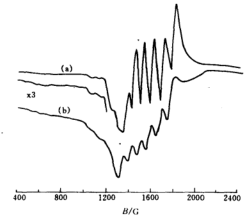


图 7-11　$[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$ 在甲苯/(THA)Br 中，77K 下的 ESR 谱

a—氧合前的；b— -15℃时氧合后的

在室温和低温下，分别测定了 $[GeW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$、$[GeW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ 和 $[GeW_{11}O_{39}Co(NO)]^{6-}$ 的 ESR 谱，见图 7-11。$[GeW_{11}O_{39}Co(NO)]^{6-}$ 在室温时可观察到 8 条超精细结构谱线，g 值出现二个分量：$g_{\perp} = 4.130$；$g_{//} = 2.088$，NO 配位后过渡金属由高自旋态转向低自旋态，NO 配位是通过 N 成键的。

杂多阴离子除了可与 NO、SO_2 作用外，还可与 CO 等无机小分子配位。也可与乙醇、丙酮、乙腈、吡啶、生物配体等配位。

7.3 杂多阴离子的氧合-脱氧循环

杂多阴离子的氧合-脱氧循环，发现可高达20多次，这可能是相转移化学中最具魅力的一部分。也是迄今发现的第一个不含有机配体的载氧体即无机载氧体。Pope发现，$[SiW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$和$[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$等可在分别为$-50\sim-70$℃和-15℃发生氧合作用，而高于这些温度则发生氧化作用，例如$[SiW_{11}O_{39}Mn^{II}]^{6-}$在室温下与$O_2$作用，可立即被氧化为$[SiW_{11}O_{39}Mn^{III}]^{5-}$。而$[GeW_{11}O_{39}Mn^{II}]^{6-}$在室温下与$O_2$作用，可缓慢地被氧化为$[GeW_{11}O_{39}Mn^{III}]^{5-}$。这种"慢"可能是由于以Ge为中心原子的$Mn^{III/II}$的还原电势比以Si为中心原子的$Mn^{III/II}$的高160 mV。

氧合-脱氧过程的循环，可由其ESR体现出来，请见图7-11。在-15℃下进行氧合作用后的溶液中通N_2 10 min时其ESR谱则可重现。同时可见，氧合前后的ESR谱在$g=4.3$处都出现特征峰，而这正是高自旋Mn（Ⅱ）的特征。这进一步证实了Mn（Ⅱ）与O_2在低温下发生的是氧合而非氧化作用。图7-12、7-13、7-14分别是$[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$在-15℃下氧合后的电子光谱图，氧合后在室温下放置50 h和氧合后到完全氧化的电子光谱图。当向氧合后的溶液中通N_2或Ar则溶液可恢复氧合前的颜色。温度有一定作用，20℃时在5s内即可恢复原色，而温度低时则需约90s。氧合后的溶液可由于在室温下长时间与O_2接触，则会不可逆地被氧化为Mn（Ⅲ）的杂多化合物（λ_{max}为520nm）。

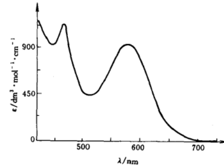


图7-12 在-15℃时0.5 mmol·dm^{-3} $[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$，氧合后在甲苯/(THA) Br中77K下的电子光谱

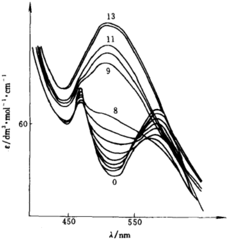


图7-13 10.0 mmol·dm^{-3} $[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$氧合后在室温下放置50h过程中的电子光谱

实验发现，向氧合后的溶液中加入极性物质，如H_2O，吡啶，甲醇，丙酮、乙腈等，可迅速地除去由于氧合而产生的颜色，恢复氧合前溶液的颜色。若氧合前在溶液中存在这些极性分子，或有Cl^-存在则氧合作用不会发生。这些都说明O_2与Mn的作用是直接内层接触。但也有的指出，杂多阴离子在非极性溶液中进行氧合作用时，还必须有些水，以利于与杂多阴离子形成经水作桥的二聚物。但一些实验并没有确证二聚体的存在。

对于中心原子是 Si 和 Ge 的杂多阴离子，例如 Mn（Ⅱ）是取代原子，处在取代原子的近中央处，端基是配位的水分子。相转移后水被除去，氧合作用发生了，那么 O_2 与 Mn（Ⅱ）是个什么关系呢？人们研究了在 0℃时，$[GeW_{11}O_{39}Mn^{(II)}]^{6-}$ 的甲苯/（THA）Br 溶液，在 585 nm 处吸光度对 O_2 分压的关系，见图 7-15。从图中可见，仅增加 O_2 的分压，并不能使谱线强度提高至 10 倍，而降低溶液温度则是可以的（参见图 7-11，7-12）。77K 下 $[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$ 若在 - 10 ~ - 15℃则只需 1min 便发生氧合作用，而室温下则需 15 ~ 30 min 。ESR 研究指出（见图 7-11），（b）在通 N_2 后可完全恢复为（a）曲线，推断 O_2 与 Mn（Ⅱ）的作用是很弱的。又考虑到氧合作用时水是不可少的，以及吸附对温度有很强的依赖关系。因而有人设想氧合作用可能存在一个三元配位络合物，包括 Mn（Ⅱ），共配位的 O_2 和氢键 H_2O。

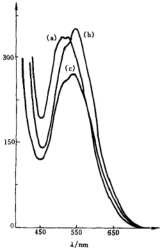


图 7-14　氧合后的 $[GeW_{11}O_{39}Mn]^{6-}$ 又被完全氧化的电子光谱（在甲苯/（THA）Br 中）

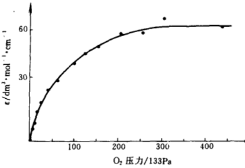


图 7-15　$[GeW_{11}O_{39}Mn^{(II)}]^{6-}$ 的甲苯/（THA）Br 溶液，在 0℃，在 585 nm 处吸光度对 O_2 分压的关系

至于氧化作用，通过实验发现，O_2 与杂多阴离子进行氧化作用，生成了 Mn（Ⅲ）-过氧加合物。实验是用 DMPO（5，5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide）与 KO_2-18-冠-6，在甲苯、甲苯/（THA）Br 中进行的，记录了它们各自的 ESR 谱。发现在甲苯中的 ESR 谱与 DMPO 在苯中的过氧化物加合物的 ESR 谱相符，请见图 7-16。在甲苯/（THA）Br 中的至少可稳定 24h，而在甲苯中的则约 3min 便衰减。稳定光谱的参数与已报道的水溶液中 DMPO-O_2［A（N）14.3，A（H_β）11.7 和 A（H_γ）1.25G］相近（图 7-16 中的（b）：A（N）13.2，A（H_β）11G），因而认为 DMPO 与 HO 生成了加合物，这个加合物是由 DMPO－O_2H 分解形成的。当向 $[SiW_{11}O_{39}Mn^{III}]^{5-}$ 的甲苯/（THA）Br 中通 O_2 约 1 min 有颜色改变，呈现图 7-17（a）的 ESR 谱。约 3 min 后转变成（b）曲线。（a）被看作是 DMPO 与 $[SiW_{11}O_{39}Mn^{III}O_2\cdot]^{6-}$ 的加合物，或是这个加合物的水合/质子化形式。较宽的谱峰是由于顺磁 Mn^{III} 引起的松弛或由于附着的大杂多阴离子引起的慢跌转造成的。Mn^{III}-过氧加合物可分解成 $[SiW_{11}O_{39}Mn^{III}(OH)]^{6-}$ 和 DMPO-O_2H（对于是 DMPO-O_2H 还是 DMPO-OH 尚不清楚）。

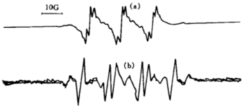


图 7-16　室温下 ESR 谱，0.1 mol·dm^{-3} DMPO 与 KO_2-18-冠-6

溶剂：(a) 甲苯；(b) 0.1 mol·dm^{-3} 甲苯/（THA）Br 中

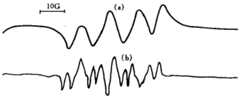


图 7-17　在甲苯/（THA）Br 中的 $[SiW_{11}O_{39}Mn^{II}]^{6-}$ 氧合 1min 的 ESR 谱（10 mmol·dm^{-3} $[SiW_{11}O_{39}Mn^{II}]^{6-}$；甲苯/（THA）Br-0.1 mol·dm^{-3} DMPO）

(a) 氧合后立即测量；(b) 氧合后 15 min 后

参 考 文 献

[1] Baker L C W. Advances in the Chemistery of Coordination Compounds; New York: Macmillan, 1961, 604

[2] Knoth W H. U.S. Patent 4196136

[3] Misono M. Chem. Uses Molybdenum, Proc. Cont. 1982, 4th: 289

[4] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates; New York: Springer-Verlag. 1983

[5] Katsoulis D E, Pope M T. J. Am. Chem. Soc. 1984, **106**: 2737

[6] Katsulis D E, Pope M T. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1989, 1483

[7] Piepgrass K, Pope M T. J. Am. Chem. Soc. 1989, **111**: 753

[8] Katsoulis D E, Tausch V S, Pope M T. Inorg. Chem. 1987, **26**: 215

[9] Katsoulis D E, Pope, M T. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1186

[10] Harmalker S P. Pope M T. J. Inorg. Bio Chem. 1986, **28**: 85

[11] 王恩波，刘霞．化学学报，1994，**52**：1064

[12] 王恩波，刘霞．高等学校化学学报．1994，**15** (9)：1285

[13] 文子．东北师范大学硕士论文．1992

[14] Ai M. Polyhedron. 1986, **5**: 103

[15] Tsigdinos G A. Top. Curr. Chem. 1978, **76**: 1

[16] Weakley T J R. Struct Bonding (Berlin). 1974, **18**: 131

[17] Tourne C, Tourne G, Malik S A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1997, **32**: 3875

[18] Finke R G, Droege M. J. Am. Chem. Soc. 1981, **103**: 1587

[19] Faraj M, Hill C L. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987: 1487

[20] Harbor J R, Hair L M. J. Phys. Chem. 1978, **82**: 1397

[21] Harbour J R, Bolton J R. Biochem. Biopheys. Ks. Commun. 1975, **64**: 803

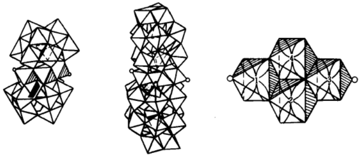
[22] Hamilton D E, Drago R S, Telser J. J. Am. Chem. Soc. 1984, **106**: 5353

8. 多酸化合物的磁特性

近年来分子材料的设计是科学界面临的主要挑战。由于一些分子材料具有较好的光、电和磁特性，愈来愈受到材料工作者和化学家们的极大关注。分子磁性材料的合成和组装，其目的是为了得到有磁性作用的分子。多酸化合物可望成为分子磁性材料中新的一员。我们知道，直到不久前，多酸化合物的磁性才被测定出来并加以研究，这主要是由于样品的磁性经常被大量的抗磁性分子所抵消。随着 SQUID Susceptometers 技术在分子磁性上的应用，系统地研究多酸化合物的磁性有了新的发展。

8.1 四核$[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$和$[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$系列

Finke 等曾报道了该系列M = Co(Ⅱ),Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)的杂多化合物的合成及晶体结构[1]。近来该系列中M = Mn(Ⅱ)和 Dawson 结构中 M = Ni(Ⅱ)的化合物也已有报道。这些化合物的结构是由两个抗磁性的阴离子 $[PW_9O_{34}]^{9-}$ 或者 $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$，中间夹有一个多金属簇M_4O_{16}所组成。它们的结构示于图 8-1 中。在多金属簇 M_4O_{16}中，四个共平面的 MO_6 八面体之间以“棱共用”联接。这个四聚体簇和每个 $[PW_9O_{34}]^{9-}$ 或 $[P_2W_{15}O_{56}]^{12}$配体之间共用七个氧原子,其中两个未共用氧原子的 MO_6 八面体顶点由两个水分子配位（见图 8-1)。



(a)　　　　(b)　　　　(c)

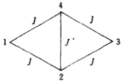
图 8-1 多金属簇杂多化合物的结构

(a)$[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$;(b)$[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$;(c)$M_4O_{16}$多金属簇

按照四聚体簇的结构，适用于这些体系的交换相互作用的自旋哈密顿可写为下述形式：

$$H = -2J[S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1] - 2J'[S_2S_4]$$

上式中 J 和 J'分别对应于由桥氧原子传递的两种不同类型的成对交换相互作用，S_1，S_2，S_3 和 S_4 是依照下图所对应的磁性离子的自旋算符：



Mn（Ⅱ），Ni（Ⅱ）和 Cu（Ⅱ）离子可以分别用 $S=5/2$，1，1/2 的各向同性基态自旋来描述，而高自旋八面体 Co（Ⅱ）在低温下可以被描述为 $S=1/2$ 的各向异性自旋态。因为 Co（Ⅱ）有一个轨道简并基态$^4T_{2g}$，这个$^4T_{2g}$基态在旋轨偶合和局部结构畸变的影响下会分裂为六个各向异性的 Kramers 二重态，并且能量上有明显的差别。考虑到被交换偶合离子的自旋各向异性，因此可预见到 Co－Co 相互作用是一个很大的各向异性。

8.1.1 Cu 和 Mn 簇的反铁磁性

对于含 Cu 的杂多化合物$[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$和$[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$，其摩尔磁化率和绝对温度的乘积 χ_mT随着温度的降低而连续减小，大约在 6K 时达到一个平台线段（$\chi_mT\approx0.86$ emu.K mol^{-1}）（见图 8-2）[2]。这表明在簇中的成对交换相互作用是反铁磁性的，它的基态是顺磁性的。这是自旋淬灭的后果。四核簇中的四个自旋态将受到 J 和 J' 这两种竞争的相互作用影响。在这种情况下，基态的性质将依赖于 J'/J 比值。当对角交换作用 J' 比侧边交换作用 J 足够小时，基态将是反铁磁性的，即 $S=0$。而 $J'/J>2$ 时，一个三重自旋态成为基态。在含 Cu 的四核簇中，对角交换相互作用占主要地位（$J'/J=3.6$）。它的基态性质已经被磁化率和 ESR 测定所证实。例如，ESR 谱在 4K 时测定显示出一个典型的 $S=1$ 自旋信号。

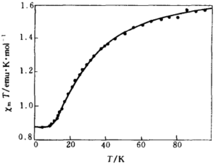


图 8-2 含 Cu 的四核簇杂多化合物的磁特性

对于含 Mn 的四核簇化合物，在大约 7K 时存在一个摩尔磁化率最大值，表明处于 $S=0$ 的基态，并且主要的交换相互作用发生在四核簇菱形图的侧边，这个结论和 $J'/J=0.18$ 的数据是吻合的[3]。对于反铁磁性的含 Cu 和 Mn 的四核簇杂多化合物，其交换相互作用的途径有所不同，前者主要以对角交换作用（$J'/J>1$），而后者是以侧边交换作用为主（$J'/J<1$）。造成这种差别的原因可通过分析它们的结构特征得到理解。在含 Cu 的四核簇中，由于 Jahn-Teller 效应使 CuO_6 八面体发生轴向畸变，四个八面体的长轴互相平行[4]。这种情况有利于对角交换作用，因为 Cu 的磁性轨道是 $d_{x^2-y^2}$轨道，发生对角交换作用时，两个 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$轨道恰好指向桥氧原子（见图 8-1c）。Mn 的五个 d 轨道都是磁性轨道，其四核簇中的交换相互作用的大小受金属间距的影响较强，受桥键角度的微小变化影响较弱。因此，Mn 的四核簇化合物显示出弱的 J'值可归因于在对角位置上 Mn-Mn 间距很大（0.345nm），而 Cu 的化合物中这种间距较小(0.329nm)。

8.1.2 Ni 和 Co 簇的铁磁性

含 Ni（Ⅱ）和 Co（Ⅱ）的四核簇化合物的磁特性表明它们的金属原子之间存在铁磁性

交换相互作用（见图 8-3），这是金属离子的电子基态性质所决定的。对于 Co_4 簇，应用有各向异性朗德因子的各向异性交换模型来处理，以吻合实验得到的磁性数据[5]。在应用这种模型处理时带有大量的可调参数，因此它提供的有关各向异性交换程度和存在两个不同的交换途径的信息都不是充分可靠的。然而，通过非弹性中子散射谱可以获得这些信息。这项谱学技术提供了一个直接的途径以得到磁性簇中交换分裂模式的信息，即对于 Co_4 簇得到 $J_z = 12$ cm^{-1}；$J'_z = 19$ cm^{-1}，以及各向异性交换程序 $J_{xy}/J_z = 0.6$，此值介于全部各向异性（$J_{xy}/J_z = 0$）和各向同性（$J_{xy}/J_z = 1$）这两个极限情况之间[6]。

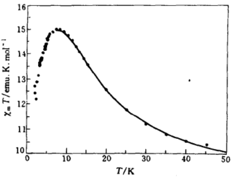


图 8-3　Dawson 结构衍生物中 Co_4O_{16}簇的磁特性

含 Ni（Ⅱ）和 Co（Ⅱ）四核簇能产生这种异常的铁磁性偶合，可联系到它们有适当的 M—O—M 键角（90°～100°），在这个键角范围中，铁磁性交换途径是主要的[7]。这些化合物在分子磁学上的重要意义在于它们的基态磁性。Ni（Ⅱ）离子有两个未成对电子，Co（Ⅱ）离子有三个未成对电子，如果每种金属离子之间发生铁磁性偶合，对于 Ni（Ⅱ）簇会出现八个平行自旋（$S = 4$），对于 Co（Ⅱ）簇将出现十二个平行自旋（$S = 6$）。值得指出的是，这些是迄今见报道中基态自旋最高的杂多阴离子。这些金属簇有较大的磁矩，但是磁性测量结果表明簇间相互作用是可忽略的。例如在含 Co（Ⅱ）的四核簇化合物中，只有在低于 5K 的温度条件下才能观察到簇间相互作用的影响。在低于 5K 时，$\chi_m T$ 随温度的降低而减小（见图 8-3）。

8.2　三核磁性簇阴离子$[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$

在制备四核簇阴离子$[Ni_4(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{10-}$时，意外地得到了这种三核磁性簇阴离子$[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$[8]，它的结构（见图 8-4（a））是由一个 $[PW_9O_{34}]^{9-}$ 和一个 WO_6 八面体作为配体，和一个等边三角形的 Ni_3 簇配位所构成。其中的 Ni_3 簇是由三个共用边的

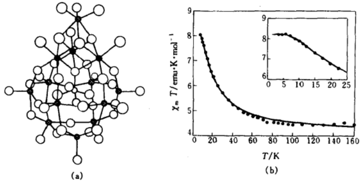


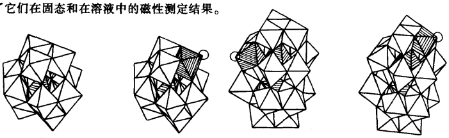
图 8-4　含镍金属簇杂多阴离子的结构和 $\chi_m T$-T 图

（a）$[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$ 的结构；（b）Ni_3O_{13}簇的磁特性

NiO_6 八面体所组成。这个三核阴离子的磁特性表明，在 Ni（Ⅱ）离子之间存在铁磁性偶合，伴随有 $J=2.9\ cm^{-1}$的成对相互作用，并且在 Ni_3 簇的 $S=3$ 基态之间有可忽略的簇间相互作用。

8.3 混合价态杂多蓝的磁性

杂多蓝是杂多化合物被还原后的产物，根据各种杂多阴离子的不同性质，还原后可引入1个或多个电子，并且呈现电子离域、定域和反铁磁性偶合等性质，使它们具有不同的磁性质。Baker 等报道了混合价态杂多蓝的磁性[9]，对 16 种杂多蓝和氧化型母体杂多化合物的磁特性进行了系统的研究。每一种杂多蓝化合物都含有一个或两个还原后引入的电子，被称为"蓝电子"，这种"蓝电子"离域在 W 原子和 O 原子上。有些化合物还含有 1 个或 2 个顺磁性原子，这些顺磁性原子具有定域的未成对电子。为了考察它们在固态和在溶液中磁性行为的差异，所以分别在固态和溶液中测定了这些化合物的磁性。用 SQUID 磁测定仪，在 5000 G 场强和 4～300K 温度范围对固体样品测定了磁化率。样品在溶液中的磁性测量采用了精确的Evans方法，在室温下测定，场强为 70500 G。关于这些化合物的结构示于图 8-5。表 8-1 列出了它们在固态和在溶液中的磁性测定结果。



(a)　(b)　(c)　(d)

图 8-5　杂多化合物的结构

(a) Keggin 结构 α-$[XO_4W_{12}O_{36}]^{n-}$；(b)取代的 Keggin 结构 α-$[XO_4W_{11}O_{35}ML]^{n-}$；

(c)"赤道位置"取代的 Dawson 结构 α_1-$[P_2W_{17}O_{61}ML]^{n-}$；

(d)"极位置"取代的 Dawson 结构 $\alpha_2-[P_2W_{17}O_{61}ML]^{n-}$

(注：图中的圆圈表示与 M 配位的配体 L，可以是 O^{2+}、OH^- 或者 H_2O)

表 8-1　室温时的磁矩/μ_B

化　合　物	简　写	还　原 电子数	磁　矩/μ_B	
			SQUID 法 (5000G,固体)	EVANS 法 (70500G,溶液)
$K_{4.83}[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6.39\ H_2O$	SiW_{12} 1e	0.83	1.48	1.30
$K_{5.86}[SiW_{12}O_{40}]\cdot 15.5\ H_2O$	SiW_{12} 2e	1.86	抗磁性	抗磁性
$K_5[Fe^{III}W_{12}O_{40}]\cdot 4.9\ H_2O$	$Fe^{III}W_{12}$	0	5.85	5.88
$K_{5.91}[Fe^{III}W_{12}O_{40}]\cdot 10.9\ H_2O$	$Fe^{III}W_{12}$ 1e	0.91	5.65	6.09
$K_{6.76}[Fe^{III}W_{12}O_{40}]\cdot 9.7\ H_2O$	$Fe^{III}W_{12}$ 2e	1.76	5.82	5.89
$K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}]\cdot 3H_2O$	$Co^{II}W_{12}$	0	4.30	4.28
$K_{7.7}[Co^{II}W_{12}O_{40}]\cdot 9.72\ H_2O$	$Co^{II}W_{12}$ 2e	1.77	4.38	4.24
$K_6[SiW_{11}V^{IV}O_{40}]\cdot 16.4\ H_2O$	$SiW_{11}V^{IV}$	0	1.76	1.75

续表

化合物	简写	还原电子数	磁矩/μ_B	
			SQUID 法（5000G，固体）	EVANS 法（70500G，溶液）
$[C(NH_2)_3]_{6.69}[SiW_{11}O_{39}V^{III,IV}(OH)]\cdot 1.44H_2O$	$SiW_{11}V^{III}$	0	2.55	2.58
$K_7[SiW_{11}O_{39}V^{III}(OH)]\cdot 15.6\ H_2O$	$SiW_{11}V^{III}$ 1e	1.06	2.18	2.70
$K_8[SiW_{11}O_{39}V^{III}(OH)]\cdot 17.6\ H_2O$	$SiW_{11}V^{III}$ 2e	2.03	2.82	2.83
$Li_6[SiW_{11}O_{39}V^{III}(H_2O)]\cdot 33.5\ H_2O$	$SiW_{11}Co^{II}$	0	5.27	5.37
$K_{7.8}[SiW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)]\cdot 7.5\ H_2O$	$SiW_{11}Co^{II}$ 2e	1.80	4.88	5.10
$K_{7.68}[Co^{II}W_{11}V^{IV,V}O_{40}]\cdot 13.4\ H_2O$	$Co^{II}W_{11}V^{IV}$	0	4.80	4.90
$K_{8.36}[Fe^{III}W_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)]\cdot 10.7\ H_2O$	$Fe^{III}W_{11}Co^{II}$ 2e	1.38	6.36	6.63
$K_{9.38}[Co^{II}W_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)]\cdot 7.6\ H_2O$	$Co^{II}W_{11}Co^{II}$ 2e	1.38	6.31	6.63

8.3.1 不含顺磁性原子的杂多蓝

在所有情况下，2e 杂多蓝都比其对应的氧化型母体具有更大的抗磁性。这种抗磁性磁化率在 $H = 7 \sim 12T$ 范围内与场强无关，同时在 6K 以下的温度时与温度也无关[10]。在 2e 杂多蓝中存在的过量抗磁性可归因于环流效应，与以下三种因素直接有关：①蓝电子通过的八面体环路半径；②蓝电子的数量；③影响导电环平均取向的几何因素。对于 SiW_{12}2e，在 NMR 时间标度内，电子离域于所有的 W 原子上，以致于蓝电子的环流不受配合物在磁场中取向的限制，其过量的抗磁性是 -180×10^6 emu·mol^{-1}。由这个抗磁性数据并通过 Langevins 方程可推测环流半径为 0.54±0.02nm，恰好符合 Keggin 结构多钨酸盐的晶体结构数据。用 Mo 代替 W 可以引入一个外加电子的定域。在这种情况下，过量的抗磁性磁化率为 2e 杂多蓝的一半。XPS，ESR，NMR 谱的测定结果表明在 1e、2e 杂多蓝中 W 原子的 +5 和 +6 氧化态共存。因此在 2e 杂多钨酸盐化合物中 2 个蓝电子是抗铁磁性偶合的，并且在整个结构上离域。

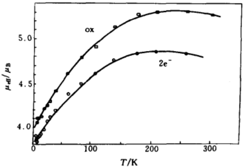


图 8-6 $SiW_{11}Co^{II}$ 和 $SiW_{11}Co^{II}$ 2e 的有效磁矩(μ_{eff})与温度(T)关系图

8.3.2 氧化型母体化合物

表 8-1 中包括的所有含单个顺磁性离子的化合物，至少定性地遵循按它们的电子数和几何形状所体现的行为。对于 Co^{II} 离子，有高自旋的 d^7 电子排布和处于畸变的八面体中，并且存在很大的负值旋轨偶合常数（对自由离子是 $-180\ cm^{-1}$）。含有这种 Co^{II} 离子的杂多钨酸盐化合物，存在一个比纯自旋值 3.87μ_B 更高的磁矩，并且显示出 μ_{eff} 和温度的非线性相关曲线（见图 8-6）。对于 V^{III} 离子，有 d^2 电子排布和处于畸变的八面体中，具有一个更小的正值旋轨偶合常数（对于自由离子是 ~ 100 cm^{-1}）[11]。它的化合物在室温下存在一个比纯自旋值更小的磁矩，并且这种磁矩随温度非线性地变化（见图 8-7）。

8.3.3 混合体系：含顺磁性过渡金属的杂多蓝

(1) 1e 杂多蓝

磁矩与场强的相关性是偶合存在的预兆。在 70500G 和室温下，$Fe^{III}W_{12}$ 1e 的最大磁矩为

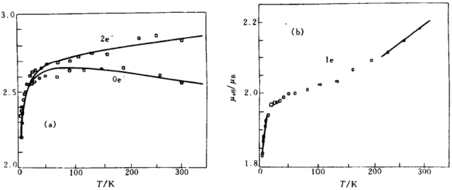


图 8-7　有效磁矩（μ_{eff}）与温度（T）的关系图

(a) $SiW_{11}V^{Ⅲ}$和 $SiW_{11}V^{Ⅲ}$ 2e；(b) $SiW_{11}V^{Ⅲ}$ 1e

$\mu_{eff}=6.09\ \mu_B$，而对于 $Co^{Ⅱ}W_{12}$ 1e $\mu_{eff}=4.37\ \mu_B$。铁的化合物在 5000G 下的磁矩比氧化型母体要低，表明在 $Fe^{Ⅲ}$和蓝电子之间存在反铁磁性偶合，在室温下这种偶合仍然很强。在 70500 G 下，这种偶合作用被完全破坏。$Co^{Ⅱ}W_{12}$ 1e 有相同类型的偶合作用，但是它在结晶时的歧化阻碍了在 5000G 下对其固体磁性的测量。假定存在很弱的反铁磁性偶合，或者假定在溶液中存在缓慢但很完全的歧化作用，因此对于 $SiW_{11}Cr^{Ⅲ}$ 1e，在 70500G 场强和室温下，其溶液中的磁矩和其氧化型母体的磁矩相同。

在 $Co^{Ⅱ}W_{11}V^{Ⅳ}$杂多化合物中，占据四面体位置的 $Co^{Ⅱ}$ 和定域在 $V^{Ⅳ}$上的一个电子之间没有偶合存在，但在内部四面体杂原子和外部离域电子之间存在偶合是可能的，如 $Fe^{Ⅲ}W_{12}$ 1e 的偶合全部被破坏，$SiW_{11}V^{Ⅲ}$只是部分被破坏。SiW_{12} 2e 的蓝电子偶合在同样的场强下保持得很好，这样可以得出 1e 杂多蓝的如下偶合强度次序：

M(四面体)-蓝电子 < M(八面体)-蓝电子 < 蓝电子-蓝电子

在 5000G 场强和室温下，$Fe^{Ⅲ}W_{12}$ 1e 除了显示反铁磁性偶合外，还非常接近居里定律的行为。在室温下的偶合是不完全的。然而，高自旋 d^5 $Fe^{Ⅲ}$的大的磁响应性能够大大抵消磁化率 χ_m 的微小改变，这种 χ_m 的变化是由于温度降低时蓝电子的偶合所引起。对于 $SiW_{11}V^{Ⅲ}$ 1e，其有效磁矩对温度的曲线显示出一个典型的反铁磁性偶合作用（见图 8-7）。在 5000G 和室温下，$SiW_{11}V^{Ⅲ}$ 1e 表现出一个比其 $V^{Ⅲ}$氧化型母体更低的有效磁矩。对于 $SiW_{11}V^{Ⅲ}$，$\mu_{eff}=1.55\ \mu_B$；$SiW_{11}V^{Ⅲ}$ 1e 的 $\mu_{eff}=2.18\ \mu_B$。随着温度的降低，磁矩不断减小，直至在 100K 时达到一个平台，此平台被认为是达到了完全偶合。

（2）2e 杂多蓝

通过研究发现了一个意外的结果：2e 杂多蓝的相互作用比不含有顺磁性原子的体系更强[12]。在这种 2e 杂多蓝的结构中，2e 离域体系和过渡金属之间相互作用的类型主要与电子离域有关，而不是仅与经典铁磁性和反铁磁性交换有关。考虑到与场强的依赖关系，含有一个顺磁性过渡金属原子的 2e 杂多蓝，它随场强的变化趋势与其氧化型母体的变化趋势相同。总的说来，除了八面体 $Co^{Ⅱ}$和含有两个顺磁性原子的化合物外，2e 杂多蓝的磁矩不随场强变化。

另外，2e 杂多蓝在 70500G 和 5000G 的磁性质与其氧化型母体大不相同。用 Evans 方法

观察到 $Co^{II}W_{12}$ 2e 和 $Co^{II}W_{12}$之间在磁化率方面上的差异与在抗磁性取代的 Keggin 结构 2e 杂多蓝中观察到的由环流效应引起的过量抗磁性是一致的。在室温下，5000G 场强下的磁矩数值表明，$Fe^{III}W_{12}$ 2e 和 $Fe^{III}W_{12}$之间的差异与 $Co^{III}W_{12}$ 2e 和 $Co^{III}W_{12}$的差异相同，但是对于 $Fe^{III}W_{12}$和 $Fe^{III}W_{12}$ 2e，其磁化率的行为不能用 Evans 方法定量地估计出来，因为含有氧化型母体以及还原产物的混合溶液，其 NMR 峰离得很近，不易分离开。对 $SiW_{11}Cr^{III}$ 2e 和 $SiW_{11}Cr^{III}$ 也有类似情况出现。2e 杂多蓝有时比它的氧化型母体（包含八面体 Co^{II}或八面体 Ni^{II}）更具有抗磁性，有时它比其氧化型母体更具有顺磁性（包含八面体 V^{III}）。

8.4 $[GaW_9O_{37}M_3(H_2O)_3]^{n-}$的磁性质

最近，我们合成了过渡金属三取代的钨镓杂多化合物α-$Na_xH_y[GaW_9O_{37}M_3(H_2O)_3]\cdot xH_2O$ [M = Fe (Ⅲ), Cu (Ⅱ), Co (Ⅱ)]，研究了它们的磁性质[13~15]。变温磁化率的实验测定结果表明它们都具有反铁磁性特征。图 8-8 给出了在 75 ~ 220K 温度范围内GaW_9Fe_3[α-$Na_5H_3[GaW_9O_{37}Fe_3(H_2O)_3]\cdot 17H_2O$],其他类同的摩尔磁化率 χ_m 随温度变化的曲线。对应的有效磁矩 μ_{eff}从 $3.7\mu_B$(75K)变化到 220K 时的 $4.7\mu_B$,与 Fe^{3+} 离子的八面体高自旋场中的磁矩值 $5.9\mu_B$ 相比,GaW_9Fe_3 的磁矩明显减少。由于高自旋八面体场中 Fe^{3+} ($3d^5$) 的轨道磁矩已被"冻结"，因此 GaW_9Fe_3 的磁矩值的降低是由于三金属簇 Fe_3O_{13}中铁原子间的自旋交换作用所致。图 8-8 的数据能较好地符合居里-魏斯公式 $\chi_m = C/(T-\theta)$。其顺磁居里温度和居里常数列于表 8-2 中。将 GaW_9Cu_3 的摩尔磁化率(经过 Passcal 常数校正)倒数与绝对温度作图，当 $T < 95K$ 以上时,其数据也较好地符合居里-魏斯公式,表明配合物存在自旋反铁磁性偶合[14]。由一个 Cu^{2+} 的基态所产生的有效磁矩 $\mu_{eff} = 3.55\mu_B$,与实测值 2.38 ~ 3.20 相比,存在明显的自旋轨道偶合。

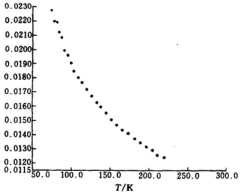


图 8-8 $GaW_9Fe_3^{III}$ 的 $\chi_m \sim T$ 关系图

表 8-2 GaW_9M_3 的磁数据

化 合 物	$\chi_M/cm^3\cdot mol^{-1}$	μ_f/μ_B	θ/K	C（居里常数）/$cm^3\cdot K\cdot mol^{-1}$
$GaW_9Fe_3^{III}$	0.0228	3.70	−112	4.01
$GaW_9Cu_3^{II}$	0.00943	2.38	−118	1.53
$GaW_9Co_3^{II}$	0.0464	5.28	−30	4.99

近年，还对磁性杂多阴离子的 TTF（四硫（硒）富瓦烯）和 ET 的电荷转移化合物进行了研究，其中 Keggin 型、Anderson 型与 Kozik 盐型多阴离子$[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$一样都是感兴趣的课题。$[XMW_{11}O_{40}]^{n-}$(M = Mn(Ⅱ),Co(Ⅱ),Ni(Ⅱ),Cr(Ⅲ),Fe(Ⅲ))即过渡金属取代型、$[MW_{12}O_{40}]^{n-}$(M = Co(Ⅱ),Fe(Ⅲ),Cu(Ⅱ)等顺磁性过渡金属)和$[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$都

有较深入研究。由于顺磁性原子在多阴离子中心、多阴离子表面和顺磁性簇作桥基三种不同情况,磁性也不同,发现不少令人鼓舞的结果。

参 考 文 献

[1] Coleman L B, Cohen M J, Sandman D J et al. Solid State Commun. 1973, **12**: 1125
[2] Mizuno M, Cava M P. J. Org. Chem. 1978, **43**: 416
[3] Kikuchi K, Kikuchi M, Namiki T et al. Chem. Lett. 1987, 931
[4] Papavassiliou G C, Mousdis G A. Synth. Metals. 1988, **27**: B379
[5] Williams J M, Kini A M, Wang H H et al. Inorg. Chem. 1990, **29**: 3272
[6] Bossard L, Ribault M, Brousseau M et al. C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 1986, **2** (302): 205
[7] Delhaes P. Lower Dimensional Systems and Molecular Electronic, NATO - ASI series. New York: Plenum Press. 1991, 43
[8] Candela G A, Swartzendruber L J, Miller J S et al. J. Am. Chem. Soc. 1979, **101**: 2755
[9] Casan - Pastor N, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1992, **114**: 10384
[10] Kozik M, Casan - Pastor N, Hammer C F et al. J. Am. Chem. Soc. 1988, **110**: 7697
[11] Casey A T, Mitra S. Theory and Application of Molecular Paramagnetism. New York: John Wiley. 1976
[12] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalaters. Berlin: Springer - Verlag, 1983. 王恩波等译,"杂多和同多金属氧酸盐",吉林大学出版社,1991
[13] 余新武,刘术侠,王戈,王秀丽,王恩波. 化学学报. 1996,**54**: 864
[14] 余新武,王力,张继余,张淑云,王恩波. 应用化学. 1996,**13**: 30
[15] 王力,刘宗瑞,周云山,王恩波. 高等学校化学学报. 1997,**18** (6): 846

9. 电致变色（EC）与显示材料

多酸化合物是一类极重要的电致变色（EC）材料，由于电致变色材料在能量转换、显示器及高科技产业，如自动窗户等领域有重要应用前景，正受到广泛关注。大多数多阴离子都能够进行可逆的氧化还原反应。通常，在紫外区域显示出 O→M（配体→金属的荷移）吸收带的多阴离子，一旦被还原，则在可见光区域，因原子价间电荷迁移而引起强烈吸收。为了把这一性质应用于指示元件上，研究了电致变色（EC）元件[1]。EC 元件以伴随着物质迁移的电化学氧化还原反应为作用原理，通过电子和离子注入指示膜，而使指示膜着色。

因此，EC 元件是由夹在电子导体和离子导体之间的两个电化学活性物质（至少一个颜色会发生可逆变化）组成的，两个电极体系串联连接而成。WO_3 是最早知道的 EC 材料，正在被实用化。作为指示膜，通常使用的是利用真空蒸发法在透明电极上得到的非晶态 WO_3 薄膜（α-WO_3）[2]。

WO_3 具有钙钛矿结构，在 α-WO_3 膜中，变为 WO_6 共用顶点的 6 员环结构[3]。若将 α-WO_3 膜进行部分电化学还原，则由于原子价间电荷迁移，出现 $\lambda_{max} = 950$ nm 的吸收峰。这时，H^+、Li^+ 等半径小的离子进入 $\alpha - WO_3$ 晶格间保持电荷平衡，形成了蓝色的假钨酸碱金属盐。这个反应是可逆的，EC 反应用式（1）表示：

$$WO_3(\text{无色}) + xM^+ + xe^- \rightleftharpoons M_xWO_3(\text{蓝}) \tag{1}$$

结晶化的 WO_3 是密度为 5.5 ~ 6.7g cm^{-3} 的多孔性物质，而且氧部分不足，由于内部具有大的隧道结构，使阳离子容易移动。对于以 α-WO_3 为显色材料的 EC 元件来说，除了可使用电解液，还提出了固体电解质与电介体膜的组合等多种方案。周期寿命超过 10^6s，响应时间为 0.1 s 。下面讨论以多酸离子为指示膜的 EC 元件。

9.1 多酸型 EC 元件

使用钨磷酸做电解质和电极为一体的 EC 元件早已被人们所了解[4]。电池的组成如图 9-1（a）所示。在透明玻璃（SiO_2）电极上，放置着约 50 MPa 压力粉末状的钨磷酸，在其上面有作为电极的石墨棒，中间放置 Cu、Ag 或 $Li_xV_yCr_{1-y}S_2$、$Cu_{2-x}Se$、$Ag_{2-x}Se$。在还原时颜色（蓝 $\lambda_{max} = 950$ nm）的深度及显色响应都较好。钨磷酸自身是离子导体，同时也是电解质，电极和电解质一体化是其特征。但与非晶态的 α-WO_3 相比，氧化时褪色速度稍慢。当对应 Ag 时，可用约 -1V 的外加电压，则显出蓝色；若用 2.5V 氧化，则恢复为原来的白色，脉冲电压的响应时间可超过 50 ms。反应用式（2）表示，HPA 代表钨磷酸。

$$x(M^+ + e^-) + HPA \rightleftharpoons M_xHPA(\text{有色}) \tag{2}$$

当用约 1 $mC \cdot m^{-2}$ 的电量还原时，膜厚只有约 50nm，比用 α-WO_3 膜时的 300nm 膜薄得多。除钨磷酸外，在研究钼磷酸时，为了改变显色及褪色状态的色调，而在其中加入了钒。此时，如图 9-1（b）所示[5a]。电池整体所发生的反应用式（3）表示：

$$C - OH + 2W^{6+} \rightleftharpoons C = O + 2HW^{5+} \tag{3}$$

在脉冲电压的外加时间为 0.1s，重复频率在 0.1 ~ 1Hz 的条件下，约 -2V 以下显色，

+1.2V褪色。氧化反应在碳电极上发生，表面的 C—OH 变成 C═O 。

南京大学游效曾、张晓敏、单宝珍等人[5b]，考虑到 HPA 极易溶于水及有机溶剂但存在不稳定缺点，合成了一类$[(CH_3)_2NC_6H_4NH(CH_3)_2]_4[(C_4H_9)_4N]SiMo_{12}O_{40}$电荷转移多酸化合物，即以含大 π 键的有机分子与 HPA 作用制得，它是一个混合价态电荷转移盐，其薄膜在不同电位下的吸收曲线见图 9-1 (c)，从中可见，这类电荷转移多酸化合物具有丰富的色彩变化。

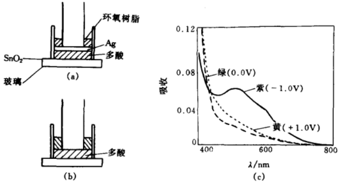


图 9-1 使用 $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPA) 的 EC 元件的组成

(a) 电池组成；(b) 含钼磷钒酸的电池；(c) 电荷转移多酸化合物薄膜在不同电位下的吸收曲线

9.2 $K_{0.33}WO_{3.165}$薄膜的电致变色

进行电化学可逆氧化还原反应的多阴离子，例如 $[W_{10}O_{32}]^{4-}$，在含有电解质 $KClO_4$ 的 CH_3CN 溶液中，被 -0.8V (vs. Ag/AgCl) 电还原，在 I_2O_3/SnO_2 (ITO) 电极上，形成了与 $K_4H_2W_{10}O_{32}$和 $K_5HW_{10}O_{32}$的混合物相当的、蓝色均匀的电沉积膜。还原物中的质子来源于 CH_3CN 中所含的微量 H_2O。将此电沉积膜在 400℃下焙烧，从而可得到厚约 10μm 的 $K_{0.33}WO_{3.165}$膜，它能够显示出 EC 特性[6]。在含 1 mol.L^{-1} $LiClO_4$ 的碳酸丙烯酯溶液中，其极谱及氧化态、还原态的吸收谱示于图 9-2。

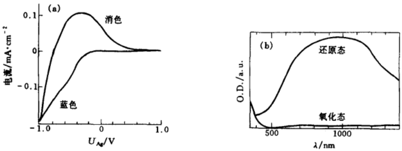


图 9-2 $K_{0.33}WO_{3.165}$膜 (厚约 10 μm) /ITO 的谱图

(a) 极谱；(b) 吸收谱

$K_{0.33}WO_{3.165}$具有六方晶系晶格，但详细结构还不明确[7]。由于多阴离子还原，通常伴随质子的迁移，所以在 $K_{0.33}WO_{3.165}$的显色反应中，电致变色的反应式可能如下：

$$K_{0.33}WO_{3.165} + e^- + H_2O \rightleftharpoons K_{0.33}HWO_{3.165} + OH^- \quad (4)$$

$$K_{0.33}WO_{3.165} + e^- + Li^+ \rightleftharpoons LiK_{0.33}WO_{3.165} \quad (5)$$

利用图 9-3 所示的 EC 元件，在 1.5V（vs.Ag/AgCl）、（0.1Hz 的条件下，可反复进行 10^4

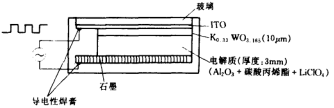


图 9-3　使用 $K_{0.33}WO_{3.165}$的 EC 元件组成

以上的显色、褪色。这种 EC 元件的反复显色褪色特点示于图 9-4。将含有 $PW_{12}O_{40}{}^{3-}$、$SiW_{12}O_{40}{}^{4-}$、$BW_{12}O_{40}{}^{5-}$ 的 CH_3CN 溶液分别在 −1.0、−1.2、1.0V（vs.Ag/AgCl）的条件下用 ITO 电极电解，在 400℃下焙烧电沉积的 ITO 电极时，也可得到同样的电致变色现象。

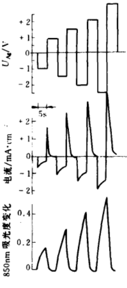


图 9-4　$K_{0.33}WO_{3.165}$膜(厚约 10μm)的反复显色褪色特性

$K_{0.33}WO_{3.165}$膜是通过真空蒸发 $K_{0.33}WO_{3.165}$得到的[7]。把 K_2CO_3 和 WO_3 按 1:6 摩尔比混合，在 800℃下焙烧 20h，将得到的 $K_{0.33}WO_{3.165}$真空蒸发于 ITO 上。将蒸发膜在 150℃下焙烧 4h 时，可得到最好的 EC 特性。这可以用除去了蒸发膜中的化学吸附水、$K_{0.33}WO_{3.165}$膜的还原负电压减少、及多孔性增加的效果对比进行说明[8]。也就是说，化学吸附水和多酸反应生成 $W^{VI}-OH$ 基，结果使还原的负电压向负移动，降低了 EC 特性。但是，过度的焙烧会降低 EC 特性，这是因为物理吸附水的减少，导致了蒸发膜的离子传导率的降低。因此，碳酸丙烯酯中所含有的微量水对 EC 特性有重要影响，杂质 H_2O 在蒸发膜中起着物理吸附水的作用，这对改善 EC 特性是极其重要的，这一事实已通过对 WO_3 蒸发膜的研究得到证实[9,10]。关于这一点，把 WO_3 膜的环结构看成是具有一定分子尺寸的多酸晶格，α-WO_3 膜和吸附水的反应已被考察[11]，但详细情况还不清楚。作为大面积使用的 EC 显像材料，研究最多的是必须通过 WO_3 电子射线辐射真空蒸发法才能制作的 α-WO_3 薄膜。即把金属 W 用 H_2O_2 溶解，将所得到的非晶质过氧多钨酸水溶液在 ITO 电极上旋转涂膜，热处理后的薄膜具有与 α-WO_3 相同的特性[12]。所得膜的结构，与电子射线蒸发法得到的 α-WO_3 结构基本相同，EC 特性也与 α-WO_3 类似[13]。最近，利用基于 Eu^{3+}的 *f-f* 迁移引起的强烈发光现象，合成了以 Eu^{3+}为发光中心的多酸离子$[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$、$[Eu(SiW_{11}O_{39})_2]^{13-}$、$[Eu(BW_{11}O_{39})_2]^{15-}$、$H_3[Eu_3(H_2O)_3(W_5O_{18})_3(SbW_9O_{33})_2]^{15-}$、$H_2[Eu_4(MoO_4)(H_2O)_{16}(Mo_7O_{24})_4]^{12-}$、$Eu_2(H_2O)_{12}[Mo_8O_{27}]$，也研究了在多酸离子配位场内发光中心的行为，期待它们能够成为电场发光材料[14]。

参 考 文 献

[1]　a) 山瀬利博．化学総説．1993，20：190

[1] b) Habibn M A, Maheswari S P. J. Applied Electrochem. 1992, **23**: 44
c) Deb S K. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1992, **25**: 327
[2] Chang L F, Gilbert B L, Sun T I. J. Electrochem. Soc. 1975, **122**: 955
[3] Namba T, Yasui I. J. Solid. State Chem. 1989, **83**: 304
[4] Tell B, Wagner W. Appl. Phys. Lett. 1978, **33**: 837
[5] a) Tell B, Wudl F. J. Appl. Phys. 1979, **50**: 5944
b) Shan BZ, Zhang X M, You XZ. J. Applied Electrochem. 1997, **27**: 1
[6] a) Yamase T, Sasaki Y, Motowaki T. Inorg. Chim. Acta. 1988, **121**: L19
b) Yammanaka K, Okamoto H. Japan J. Appl. phys. 1986, **25**: 1420
[7] Deschanvres A, Desgardin G, Raveau B. Bull. Soc. Chem. Fr. 1967, **12**: 4537
[8] Yamase T, Matsuzawa M, Sasaki Y. Inorg. Chim. Acta. 1987, **127**: L9
[9] Reichman B, Bard A J. J. Electrochem. Soc. 1979, **126**: 583
[10] a) Yoshiike N, Kondo S, J. Electrochem. Soc. 1983, **130**: 2283;
b) Yoshiike N, Ayusawa M, Kondo S. ibid. 1984, **131**: 2600
[11] Arnoldussen T C. J. Electrochem. Soc. 1981, **128**: 117
[12] OKamoto H, Iwayanagi T, Mochiji K. Appl. Phys. Lett. 1986, **49**: 298
[13] 工藤徹一，岸本昭，高野早苗．應用物理 .1992，**61**：266
[14] Yamase T, Naruke H. Coord. Chem. Rev. 1991, **111**: 83

10. 过氧多钨酸体系——无机抗蚀剂

抗蚀剂是具有当光或电子束照射时，在特定溶剂（显像液）中有发生溶解度变化的性质，且对特定的浸蚀处理，具有耐蚀性的被膜材料。当在基片上形成抗蚀膜，将所要求的部分曝光后显像，则可形成正片或底片型抗蚀剂图案。若将被遮蔽的剩余部分进行浸蚀处理，则上层（抗蚀膜）图案就被下层（基片）复制（图 10-1（a））。半导体集成电路（LSI），就是通过反复进行这种程序而制作的。这是一种照相制版方法，称之为平板印刷，不仅是半导体，也是许多精细加工所不可缺少的技术。

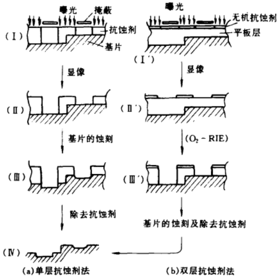


图 10-1 利用抗蚀剂对基片的精细加工

目前 LSI 的精细加工（尺寸 ~ 0.8μm），是通过以感光性有机树脂为抗蚀剂的单层平板印刷（图 10-1（a））来进行的。但是，随着集成度的增加及加工尺寸的变小，基片的阶差及基片上一些线路的反射等影响越加显著，使加工尺寸的精度难以保持。解决这个问题的方法之一，是使用无机抗蚀剂的双层平板印刷（图 10-1（b））。在此方法中，首先用有机树脂使阶差和线路平坦化（平坦化层），在其上面形成无机抗蚀剂层。接着，将抗蚀剂曝光、显像，把遮蔽部分用氧等离子体腐蚀（O_2 - RIE），在平坦化层上复制出抗蚀剂图案。最后，同单层法一样，把腐蚀得到的上层图案复制在基片上，因此，要求无机抗蚀剂要具有感光性和高的 O_2-RIE 耐性。

迄今已开发了许多无机抗蚀剂，Ag_2Se-GeSe 玻璃体系[1]等被认为是有发展前途的。但此体系在以溅射法或蒸镀法形成膜时存在一些问题，达不到实用化。而过氧多钨酸体系无机抗蚀剂具有灵敏度高，并且可以湿式涂敷等优点，很有发展前途。

10.1 过氧多钨酸

将金属 W 粉末与过氧化氢水溶液（15%）作用时，经激烈反应、溶解后，得到呈强酸性的溶液。将过剩的 H_2O_2 用附有铂黑的铂网分解后，室温下通风干燥，得到淡黄色玻璃状固体（实验式：$WO_3 \cdot 0.6H_2O_2 \cdot nH_2O$，$n \approx 2$）[2]。这就是过氧多钨酸，略记为 W-IPA。另外，将碳化钨（WC），与 H_2O_2 作用可得到具有草酸配体的过氧多钨酸，也有感光性，显示出与 W-IPA 很相似的性质[3~6]。

由于只得到了非晶质的 W-IPA，不仅其二级结构，就连多阴离子的结构也尚未明确。但是，由于溶液相和固相的拉曼光谱是一致的，还有各种 W-IPA 盐（碱金属，碱土金属及 Ag、Pb 等，均为非晶质）的振动光谱与 W-IPA 的基本相同，并且是比较单纯的，所以可以认为 W-IPA 是由某一特定结构的多阴离子组成。图 10-2(a)[7] 是 W-IPA（固体）的红外光谱。此多酸离子是共用顶点和边的 WO_6 配位八面体的结合体，当其中一部分氧被过氧离子（O－O）取代时，各谱带的归属如图中所示。整体来说其光谱与仲钨酸盐-B$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$ 相类似。

图 10-3（a）是 W-IPA 的 X 射线衍射的径向分布函数（RDF）[8]。0.2nm 及 0.27nm 的主要峰分别对应于 W＝O（末端）及共有顶点的 W－W 的距离，0.32nm 的肩峰与共边的 W－W 相对应。以仲钨酸-B 为基础，所组成的几个结构模型的 RDF 已被研究，与图 10-3（a）比较，结果表明，是由共有顶点的［WO_5（O－O）］准八面体所组成的六元环，被两个三元环所包夹的夹层结构模型，如图 10-4 所示。其 R＝0.4nm 与实测的 RDF 非常一致。低温热分解 W-IPA 已被计算的碱金属盐，所得到的任一结晶相，都含有同样的［WO_6］六元环这一事实[9]，支持了上述结构的存在。

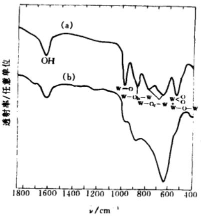


图 10-2 W-IPA 的红外光谱

(a) —曝光前；(b) —UV 曝光后

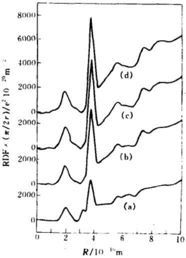


图 10-3 W-IPA 的径向分布函数（RDF）

(a)—未处理；(b)—100℃处理；(c)—150℃；(d)—200℃

因此可以推断，W-IPA（固体）是图 10-4（a）所示的多阴离子，通过介于其间的水和质子［H $(H_2O)_m$］$^+$，以静电或氢键形式连结而成的非结晶体。但是，X 射线照射对 RDF 的影

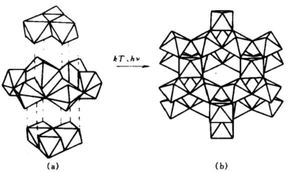


图 10-4　在加热或 UV 照射时 W－IPA 的结构变化
(a) W－IPA 多阴离子模型；(b) WO_6六元环簇 (h－WO_3 的碎片)

响等问题有待于进一步研究。

将 W-IPA 加热到 100℃，其 RDF 如图 10-3 (b) 所示，肩峰消失，而主峰成长。另外，由振动光谱发现，500～550 cm^{-1}的 W (OO) 吸收峰几乎都消失了。如果进一步提高温度，则主要峰（共用顶点的 W－W）进一步增大。这是由于多阴离子在其上下三元环向六元环变化的同时，脱 O－O（以及脱水）缩合，形成了如图 10-4 (b) 所示的共用顶点的六元环层状簇。此簇虽为三氧化钨亚稳相六方晶相（*h*-WO_3）的碎片，但热处理后的 W-IPA 的 RDF 与利用 *h*-WO_3 的原子坐标计算得到的 RDF 非常一致（很有意义的是，热分解 W-IPA 的铵盐可得到 *h*-WO_3[10]）。W-IPA 在 390℃时可结晶为通常的斜方晶体 WO_3。

10.2　光　反　应

将 W-IPA 溶液，在基片上旋转涂膜时，可以形成非常均匀的非晶质薄膜（厚度 0.02～1μm）。这个膜如图 10-5 所示那样，能强烈吸收紫外线，同时对水及弱酸性水溶液的溶解度下降。例如，用 Xe 灯光照射 0.3μm 厚的膜，当照射能量超过数 $J \cdot cm^{-2}$时，在 0.02 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 溶液中膜几乎完全不溶。

用紫外线照射时，从膜上产生的气体用质谱仪进行测定，其结果[11]如图 10-6 所示。照射时产生 O_2，照射中止，O_2 的产生也中止。在照射的同时所产生的水虽然稍迟一点被测到，但这是由于水分子易被反应管等管壁吸附所造成的现象。由于 O_2 的产生是过氧化物分解的

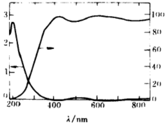


图 10-5　W-IPA 的紫外-可见光谱
膜厚 0.3μm

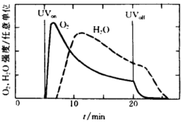


图 10-6　UV 光照射 W-IPA 膜时，产生气体
纵轴为质谱仪的信号强度，照射强度 4±2$mW \cdot cm^{-2}$

结果，所以光照射引起了与前述多阴离子热缩合基本相同的反应，其结果是 W-IPA 膜不溶解。在照射后的膜的红外光谱（图 10-2（b））中，归属于W－O(顶点)－W 的谱带增强,说明形成了如图 10-4（b）所示的共有顶点的六元环簇。在光照之前，若将膜以适当的温度，例如 80℃热处理，使热缩合进行到一定程度，则用更少的光照射量就可以使膜不溶。将此称为预烘，是提高抗蚀剂灵敏度的重要处理过程。

除了紫外线外，电子束、X-射线、离子束均能使 W-IPA 膜感光不溶，可以认为此时的变化与上述相同。

10.3 抗蚀膜的特性

W-IPA 具有因各种射线的照射而不溶的性质，同时对 O_2-RIE 显示出强的耐性。例如，在氧压 0.3Pa，等离子体功率 $0.39W\cdot cm^{-2}$、加速电压 2.5kV 的条件下，腐蚀速度是经常作为平坦化层使用的聚酰亚胺体系树脂（PIO）的 1/50，耐性远远高出含硅型抗蚀剂[12]。因此，W-IPA 满足了作为无机抗蚀剂所必备的基本条件，但是与用于半导体精细加工上的有机抗蚀剂相比，其灵敏度大约低一个数量级，这是今后需要进一步解决的课题。

向 W-IPA 中添加 Nb 或 Ta，可显著提高其对各种光线的灵敏度[13,14]。Nb 的加成物是以在金属 W 粉末中加入 10%～30% 的碳化铌（NbC）为初始原料，是与 W-IPA 相同的方法合成的。这不是 W-IPA 与 Nb 的过氧多酸的混合物，而是 W-IPA 阴离子中一部分［WO_5（O_2）］单元被［NbO_5（O_2）］八面体取代所生成的物质，已由其溶液的拉曼光谱所证实[13]。Ta 的加成物是通过将含有游离 H_2O_2 的 W-IPA 水溶液，与$Ta(OC_2H_5)_5$ 作用而得到的，可以认为这也是以 W 和 Ta 的复合多阴离子为一级结构的物质。

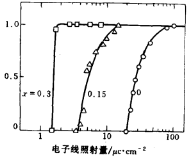


图 10-7 添加 Ta 的 W-IPA 的电子束灵敏度特性曲线

$x = Ta/(W+Ta)$摩尔比，抗蚀膜厚度 0.1μm

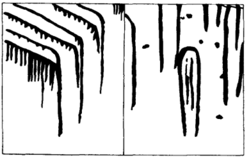
W-IPA 以及添加 Ta 的 W-IPA 膜（厚度均为 0.1μm），对电子束的灵敏度特性曲线如图 10-7 所示。所谓灵敏度特性曲线，是指将射线照射量不同的膜，在一定条件下显像，残存的膜厚与照射量相对应的曲线图，在此图中把显像前的膜厚定为 1 而标准化。若将得到标准化残存膜厚 0.5 时照射量 $D_{0.5}$作为灵敏度，则 W-IPA 与 20 $\mu c\cdot cm^{-2}$相对应，30% Ta 加成物为 $2\mu c\cdot cm^{-2}$，灵敏度提高了 10 倍。这个灵敏度与目前使用的有机电子束抗蚀剂 NPR[14]的灵敏度大致相等。而且，灵敏度曲线梯度陡峭，以几乎具有通断的对比度特性为其特征。Nb 的添加效果比 Ta 小一些，但同样提高了灵敏度和对比度。

灵敏度如此提高，可认为是由于 Ta 或 Nb 的导入，使多阴离子在结构上变得不稳定，容易发生缩合的原因所造成的。实际上，Ta 或 Nb 的加入也加快了热缩合的速度，当添加量超过 30%时，室温下进行缩合反应，在暗处经过一定时间（～数天）膜则不溶。

10.4 在平板印刷等方面的应用

W-IPA 体系无机抗蚀剂，具有优秀的精细加工性能，通过图 10-1（b）的双层抗蚀剂法得到证实并被报道[13]。在单晶 Si 基片上，以聚酰亚胺树脂（PIQ）为下层，平板化层厚度为

1.5μm，含 17%Nb 的 W-IPA 为上层（厚度 0.1μm），制成双层结构。用谱线宽 0.3μm、间隔 0.3μm 的电子束对它进行照射，经显像、O_2-RIE 处理，得到了双层抗蚀剂图案（与图 10-1（b）Ⅲ'相对应）的 SEM 照片，如图 10-8（a）所示。电子束的照射图案极其真实地被下层复制。图 10-8（b）是用同样方法制作的 0.2μm 角的孤立柱状图案，而用原来的抗蚀剂则很难得到精细的孤立图案。W-IPA 体系无机抗蚀剂的对比度高（图 10-7），Q-RIE 耐性高。因此，很薄的膜就能发挥作用，散乱的影响轻微，在显像液中不膨润。已经证实，利用 KrF 激光和 Ga 离子束，采用同样的方法，可以对极精细图案进行加工[15,16]。



(a)　　　　(b)

图 10-8　利用添加 Nb 的 W-IPA 无机抗蚀剂制作的精细图案

(a) 0.3μm 行列-间隔（L 和 S）；(b) 0.2×0.2μm 的柱-电子精细图，Nb/W-IPA（上层）/PIQ（下层）

W-IPA 形成图案的能力，不仅仅用于微型平板印刷，在其他方面的应用也进行了研究。其中之一是有机薄膜和有机结晶的微细加工。如果使用有机抗蚀剂，在多数情况下，会产生抗蚀剂的溶剂使加工对象溶解的问题，而 W-IPA 是水溶液，所以就没有这种担心。最近，Tude 等人利用在基片上生成的有机非线性光学结晶，在 2-(α-甲苄基氨基)-5-硝基吡啶（MBANP）上形成 W-IPA 膜，经紫外线曝光、O_2-RIE，制成了宽 8μm 的遂道导波管[17]。

另一个应当重视的应用，是直接形成极精细钨线路图[18]。由于钨对电子迁移的耐性高，是超高集成电路和量子器件中不可缺少的线路材料，但其形成方法却是一个重要的研究课题。吉村等人[18]利用在单晶 Si 上形成添加 Nb 的 W-IPA 膜（~0.1μm），在此上面用谱线宽度 0.1μm 的电子束画出线路，显像后用氢还原，得到了相同谱线宽度的 W/Nb 体系线路。此线路和比电阻值为 25μΩ·cm，约为纯 W 值的 5 倍，但若能改进则是很有前途的方法。

过氧多钨酸，自发现以来时间尚短，在结构上还有许多不明之处。但是，作为感光性无机材料，由于具有独特的性质，因而应用广泛。可望在应用研究的同时，对此物质的物理化学方面的基础研究取得进展。

参 考 文 献

[1]　a）工藤徹一．化学総説．1993，20：183

b）Ong E，Tai K L，Vadimski R G.SPIE.1983，394：39

[2]　Kudo T，Okamoto H，Matsumoto K.Inorg.Chim.Acta.1980，111：627

[3]　Kido T.Nature（London）.1984，312：537

[4]　Matsumoto H，Ozawa Y，Sasaki Y.Inorg.Chim.Acta.1989，159：185

[5]　Hashimoto M，Iwamoto T，Ichida H.Inorg.Chim.Acta.1989，166：17

[6]　Hashimoto M，Ozeki T，Ichida H T.Chem.Lett.1987，1873

[7]　Okamoto H，Iwayanagi T，Mochiji K.Appl.Phys.Lett.1986，49：298

[8]　Nanba T，Takano S，Yasui I.J.Solid State Chem.1991，90：47

[9]　Kudo T，Oi J，Kishimoto A.Mater.Res.Bull.1991，26：779

[10] Oi J，Kishimoto A，Kudo T. J. Solid State Chem. 1992，**96**：13 – 19
[11] Okamoto H，Ishikawa A，Kudo T. J. Photochem. Photobiol. A：Chem. 1989，**49**：377
[12] 石川晃，宮内克已，工藤徹一．日本寫真学会誌．1989，**52**：223
[13] Kudo T，Ishikawa A，Okamoto H. J. Electrochem. Soc. 1987，**134**：2607
[14] 石川晃，岡本博司，宮内克已．電氣化学．1988，**56**：538
[15] Ishikawa A，Okamoto H，Miyauchi K. SPIE. 1989，**1086**：180
[16] 石川晃，間所裕一，川浪义实．第49回應用物理学会学术講演要旨集．1988，516
[17] Tuda T，Kondo T，Saito F. Jpn. J. Appl. Phys. 1992，**31**：4134
[18] Yoshimura T，Ishikawa A，Okamoto H. Microelectron. Eng. 1991，**14**：149

11. 多阴离子的NMR

核磁共振（NMR）在多酸化学中的应用，是近代多酸化学的一个重要标志。它在确定多酸纯度，特别是对混配型杂多化合物十分重要。例如我们想合成 $PW_{10}V_2$ 杂多化合物，通过元素分析得到 P:W:V = 1:10:2，以为确实是制得了含 V_2 的杂多化合物。但也可能，元素分析得到的 2 是 V_3 和 V_1 两种化合物的平均值，也就是说没有制得纯净的含 V_2 的杂多化合物，对混配型杂多化合物，NMR 将具有决定性作用。此外，NMR 谱对多阴离子溶液结构及动力学方面的研究也是十分重要的，可以毫不夸张地说，NMR（包括固体核磁）在多酸化学研究中的重要作用与多酸化合物的单晶测定具有同等的作用。当然这并不是说，只靠一张 NMR 谱就能决定一切，特别是将所得到的谱图与原子间距离等结构参数经验性的相关连起来[1]，一时还做不到。目前不少还是靠与已知结构比较进行推断确定结构[2,3,4]。

Pope[2]曾指出，对多酸阴离子进行核磁共振研究比较有用的核只有十几种，详见表 11-1。

表 11-1　对于多阴离子的 NMR 研究有用的一些核

核	丰度/%	自旋	四极矩 $Q/10^{-28}\,m^2$	NMR 频率① MHz	相对② 吸收率	实测结果
^{1}H	99.98	1/2	—	100.00	1.000	测到
^{17}O	0.04	5/2	−0.026	13.56	1.08×10^{-5}	测到
^{51}V	99.75	7/2	−0.025	26.29	0.381	测到
^{93}Nb	100	9/2	−0.2	24.44	0.482	未测到
^{95}Mo	15.78	5/2	0.12	6.52	5.07×10^{-4}	测到
^{181}Ta	100	7/2	3	11.97	3.6×10^{-2}	测到
^{183}W	14.28	1/2	—	4.16	1.04×10^{-5}	测到
^{11}B	81.17	3/2	0.036	32.08	0.133	测到
^{13}C	1.11	1/2	—	25.15	1.76×10^{-4}	测到
^{19}F	100	1/2	—	94.09	0.833	测到
^{27}Al	100	5/2	0.149	26.06	0.206	测到
^{29}Si	4.67	1/2	—	19.87	3.69×10^{-4}	测到
^{31}P	100	1/2	—	40.48	6.63×10^{-2}	测到
^{59}Co	100	7/2	0.40	23.61	0.277	未测到

① 将 Me_4Si 中的 ^{1}H 的值定为 100.00MHz 后的相对值。

② 这些数值是考虑到了核的自然丰度及旋磁比，并粗略地指明了获得测量信号的难易。

表 11-1 中的核可分成二组：

① $I = 1/2$ （$^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P, ^{183}W$）；

② $I > 1/2$ （$^{11}B, ^{17}O, ^{27}Al, ^{51}V, ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{181}Ta$）。

它们具有电四极矩 Q，通常存在 Q 与核电场梯度相互作用为主的弛豫时间。在低粘度溶剂中，在自由转动分子中的这些核，相应的 NMR 线宽可由下式计算：

$$W_{1/2} = \frac{3}{10}\,\frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)}\left(\frac{e^2 q_{zz} Q}{h}\right)^2 (1 + 1/3\eta^2)\tau_c$$

式中的 $W_{1/2}$是自旋为 I，四极距为 Q 的核在所定义的电场梯度 q_{zz}和不对称参数 η 环境下的半高宽。

τ_c 是分子转动的各向同性的相关时间，对于一个已知的分子及其核，它是上式中可通过实验修正的因子，根据 Stokes-Einstein 式

$$\tau_c = \frac{4\pi r^3 \eta s}{3KT}$$

τ_c 与分子半径 r，溶液粘度 ηs 及温度 T 有关。因此，为了使线宽变小，在化合物稳定性允许条件下，应在高温及低粘度的溶剂中记录光谱。对于多阴离子，由于它们经常含有几种结构不同的核，四极核的 NMR 线宽在指认方面可能是很有用的。

对于溶液中多阴离子的结构信息，NMR 仍是最强有利的手段，正在成为研究同多、杂多钨酸盐溶液的极有效探针。Pettersson 等人利用 NMR 对水溶液中的钼酸离子进行了研究，从 1971 年开始到 1980 年，10 年间他们共发表了 6 篇这方面的文章[5~12]。在对水溶液中钼磷酸[13]、钒酸[14]、钼钒酸[15,16]等的平衡解析方面，NMR 也发挥了作用。当溶液中化合物的 NMR 谱图与其晶体结构没有矛盾时，可以认为化合物在溶液中也继续保持其在晶体中的结构。尤其是观测象^{183}W 及^{17}O 这样的骨架原子时，溶液中的光谱与晶体中的一致并不是偶然现象。

对于多酸离子，NMR 不仅可提供有关结构及溶液平衡的信息，还可提供其他各种信息。下面介绍一下对有关的核进行的 NMR 的测定情况及其提供的信息。

11.1 ^{183}W

自从 1979 年 Baker 等人报道了 Keggin 型阴离子的 NMR 的谱图以来[17]，各研究小组均把^{183}W NMR 用于多钨酸离子的研究上[18~25]，利用^{183}W NMR 明确了溶液中异构体的存在[26]和动态过程[27]。其中最重要的是^{183}W的二维 NMR。

^{183}W 的核自旋量子数为 1/2，丰度只有 14.3%[28]。其他的同位素核均不自旋。在化合物中，既使两个 W 原子处在相邻位置上，两者所具有的自旋比率也只有 2%左右，因此在通常的^{183}W NMR谱图中看不到偶合引起的峰的分裂，该核吸收率极低。但在 S/N 比值较高的谱图中，可以发现主峰两侧有小峰出现(图 11-1)，这一组小峰是由^{183}W 之间自旋偶合引起的。Doppelt 等人[26]发现，自旋偶合常数 ($^2J_{W-O-W}$) 随 W—O—W 键角而发生变化。这是一个划时代的发现，根据这一结果，可以对^{183}W 谱峰进行完全归属。

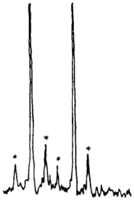


图 11-1 S/N 比值较高的 ^{183}W NMR 谱的一部分
2个主峰两侧带 * 的峰是由^{183}W 之间自旋偶合引起的

但也产生了新的问题。由自旋偶合所引起的峰必然很小，很难与装置本身的噪音峰或试样中的微量杂质峰相区别。因此，使用了二维 NMR。Brevard 等人利用^{183}W 2D COSY(Correlation Spectroscop Y)[29]，对$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$(图 11-2)的谱图进行了完全归属[30]，如图 11-3 所示。通常 COSY 谱图用等高线图表示，在图的对角线上出现的图形相当于一维 NMR 谱峰。若钨原子之间存在偶合，则在对角线以外的地方出现图形(横峰)。例如，在图上存在箭头所指的横峰，表明具有 A 峰的 W 原子和具有 B 峰的 W 原子之间存在偶合。偶合的存在意味着这些 W 原子在阴离子中(通过氧原子)处在相邻位置上。

根据各峰的强度比，A 峰属于 W_6，以此为出发点，对图中的所有峰都可进行指认。

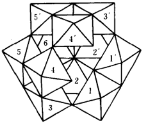


图 11-2 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 的八面体模型
省略了正中的 P 的四面体
从 Keggin 结构中去掉一个 W 的八面体

通过这种方法，实际上不用测定偶合常数就明确了 COSY 中的偶合图形，而且不用任何假设即可进行归属。但 COSY 并不是万能的，特别是对于^{183}W，由于丰度低，横峰的强度非常弱，观测时很困难。利用 2D INADEQUATE(Incredible Natural Abundance Double E Quantum Transfer Experiment)[30,31]解决了这一问题(图 11-4)。当钨原子偶合时，就会在谱图的水平方向上出现成对的一组峰。例如 W_6 与 W_2(图中的 A)及 W_5(图中的 B)相偶合。这样一来，根据偶合的谱图可对各峰进行归属。

由此可见，^{183}W NMR 对获取多钨酸离子的结构信息是很有用的。但目前使用的测定装置灵敏度较低。对于^{183}W NMR 的测定，试样浓度需 1 mol·L^{-1}以上。既使在这样高浓度下，通常的测定也需要几个小时。要测二维的^{183}W NMR 时则需要 1 周左右的时间。另外，多数多钨酸盐的溶解度较小，迄今为止，^{183}W NMR 的应用实例几乎均限制在 Keggin 型或 Dawson 型多阴离子范围，其中溶解度的制约是一个很大因素。尽管已有几篇关于测定^{183}W 2D INADEQUATE 的报道，但似乎并不是都能得到谱图的[30,32~39]。

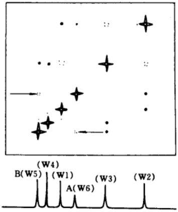


图 11-3 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 的^{183}W COSY 谱图（上）和其一维投影（下）
箭头指的横峰表示 A 和 B 存在偶合
最终的归属在括号中表示
每个钨依据图 11-2 的标记

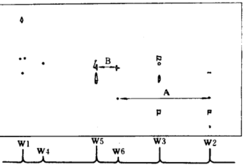


图 11-4 $[PPbW_{11}O_{39}]^{5-}$ 的^{183}W 2D INADEQUATE 谱图
每个 W 原子根据图 11-2 标记
A、B 分别为 W_6 和其他钨原子偶合所产生的一组峰

11.2 ^{51}V

对自旋量子数不是 1/2 的其他核，也可进行二维 NMR 测定。Domaille 对 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 和 $[PV_{14}O_{42}]^{9-}$ 进行了^{51}V COSY 测定[32]，但没有发现理应存在的横峰。这一问题通过提高温度可望得到改善[15,16,40]。最近，又测定了 $[V_{12}O_{32}]^{4-}$（图 11-5）的^{17}O,^{51}V 的谱图[41]（图 11-6）。在 COSY 中，看到了^{183}W 或^{51}V 同种核之间的自旋偶合现象。与此相反，在 HETCOR 中，

得到的是异种核之间的偶合信息。例如，图中标有箭头的峰表明标记为 O_f 的氧原子与 2 个钒原子 Va、Vb 偶合，即存在 $V_a—O_f—O_b$ 的键合。若依次研究光谱中所出现的峰，则不仅 ^{51}V NMR 的峰，就连 ^{17}O NMR 的峰也都能得到完全归属。另外，在 $^{17}O-{}^{51}V$ HETCOR 中，可以根据峰强度来推测 V—O 键强度。

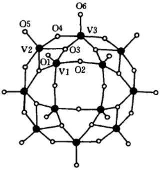


图 11-5 $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ 的结构

● 钒原子 ○ 氧原子

但 ^{51}V NMR 的重要作用不在于上述那种精选的实验，而在于合成时的应用。^{51}V 的丰度高[42]，在某种意义上其灵敏度比 ^1H 高。由于不需要使用重溶剂，故可极其简单地测定谱图。如果应用 ^{51}V NMR，可以立刻清楚反应是否按预期的想法进行。最近，据报道发现了新型多钒酸阴离子 $[V_5O_{14}]^{3-}$[43]和 $[V_{12}O_{32}]^{4-}$[44]。这在很大程度上归功于 ^{51}V NMR 发挥了作用[45]。另外，利用 ^{51}V NMR，可以确认体系中是否存在含钒的多阴离子[14,16,46~51]。我们研究了 $Pr_2H[NiV_{13}O_{39}]\cdot15H_2O$ 等的 ^{51}V NMR[42]。

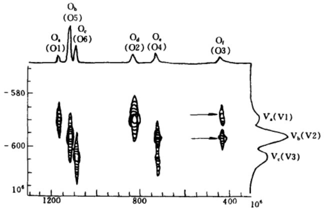


图 11-6 $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ 的 HETCOR 谱图和其 ^{17}O 及 ^{51}V 的投影

最终归属在括号中表示。标有箭头的峰表明 O_f 和 V_a 及 V_b 偶合

11.3 ^{17}O

在 NMR 中，峰的归属是一个很重要的问题。例如，在溶液中进行交换反应时，只要追踪谱图的温度变化，就可清楚是否发生了交换反应。但如果各峰没有归属的话，就不能明确实际上发生了怎样的变化。

在 ^{17}O NMR 中，化学位移与 M—O(M 是金属原子)键的键长有关[52]，据此可在一定程度上对峰进行归属，但不能对所有的峰进行归属，而且只依赖于化学位移对峰进行归属也是危险的。当氧原子和其他原子偶合时，可利用化学位移对谱图进行解析。在 $[NbW_5O_{19}]^{3-}$ 的 ^{17}O NMR谱图中，和铌原子键合的氧原子 D，由于存在 Nb—O 的偶合，得到了谱线宽度较大的峰[53](图 11-7)。当照射 ^{93}Nb(即去偶合)时测定 ^{17}O NMR，其他氧原子峰几乎没有变化，只有 D

峰的谱线宽度明显变窄，这清楚说明，D 峰确实是由 W 和 Nb 原子键合的氧所引起的。另外，在通常的测定中由于谱线宽度过大，而无法观测的峰通过照射^{93}Nb 而出现在谱图中(G)。

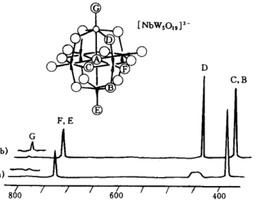


图 11-7 （上）$[NbW_5O_{19}]^{3-}$的结构，黑圈代表 W 原子，大的白圈代表 O 原子，小的白圈代表 Nb 原子。（下）$[NbW_5O_{19}]^{3-}$的^{17}O NMR 谱图

(a)^{93}Nb 没有去偶；(b)^{93}Nb 去偶

有必要说一下 SST (Spin Saturation Transfer，自旋饱和传递)。当使其一个原子的峰达到饱和时，与之交换的原子的峰则明显减弱，有时甚至完全观测不到，这种现象称为 SST。利用 SST，可以特别指定哪个原子和哪些原子交换[54]。SST 必需使用去偶器，也可以用特殊的脉冲程序组合来代替去偶器[55]，不过此时各种制约因素大，要得到满意的谱图需要有很熟练的技术。

11.4 ^{95}Mo

^{95}Mo 的相对灵敏度比^{13}C 高出 3 倍[56]，属于较易观测的核。在研究溶液中的多钼酸离子时，^{95}Mo NMR 的应用受到^{95}Mo 所具有的较大的电四极矩的阻碍。随着 Mo 原子周围的对称性破坏，谱线宽度急剧增大，在多数情况下无法观测。在 Keggin 型或 Anderson 型多阴离子中，很多具有高对称性，但对于^{95}Mo NMR 的观测没有任何帮助，问题的焦点在于每个 Mo 原子周围的局部对称性[57]。而在多钼酸离子中，这种局部对称性非常低。

尽管有这种不利的方面，但自从 1967 年 Kautt 等人报道了 $[MoO_4]^{2-}$ 的^{95}Mo NMR 以来[58]，几个研究小组相继开展了多钼酸离子的^{95}Mo NMR 测定工作[15,116,20,50,59~69]（表 11-2）。与^{27}Al 和^{71}Ga 的 NMR 不同（参照下节），在金属原子的配位数和化学位移之间似乎没有太大的联系。

曾有过 α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 和 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 具有相同峰的报道[69]，但后来的研究证明，这是由 β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 溶液中含有的杂质 α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 造成的[62]。

迄今为止，约有 6 篇有关 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 的研究报道[50,62,64,66~68]。在各篇报道中，有关在 30 附近出现主峰这一点都非常一致，虽然谱线宽度彼此之间有些不同，但此主峰是由 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 产生的，这一点恐怕没有问题。除此之外，有 3 个研究小组还发现在 210 附近有峰存在[50,64,66]，Taylor 等人把此峰归属于 $[MoO_2(OH)_3(H_2O)]^-$[66]，但这种单体高浓度存在很难让人相信。其他两个小组把此峰归属于 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$，一般认为这是妥当的。Maksi-

movskaya 等人报道，33 和 210 的峰积分强度比为 6∶1[50]。剩下的两个研究小组没有报道第 2 个峰的存在[62,67]。Howarth 等人在 210 附近进行了搜寻，但什么也没有观测到[67]。

表 11-2 ^{95}Mo 的化学位移

化合物	δ	峰宽/Hz	阳离子	溶剂	pH	温度 ℃	[Mo] mol·L⁻¹	频率 MHz	文献
$[P_2Mo_{15}O_{62}]^{6-}$	−34	1500	Na	H_2O		47		19.56	[59]
$[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$	−21	400	K	H_2O		47		19.56	[60,61]
$[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$	−18	290	Na	H_2O	5.5	50	0.9	13	[62]
$[H_2P_2Mo_5O_{23}]^{4-}$	−18	550	Na	H_2O		47		19.56	[60]
$[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$	−11	550	Na	H_2O		47		19.56	[60]
$[IMo_6O_{24}]^{5-}$	−11	370	Na	H_2O	5.5	50	2.5	13	[62]
$[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$	−9	2600		H_2O		47		19.56	[60]
$[Mo_2O_7]^{2-}$	−7	16	TBA	MeCN		20	0.15	13	[62]
$[Mo_2O_7]^{2-}$	−5.8	10	TBA	CD_2Cl_2		19		26.08	[63]
$[H_5GaMo_6O_{24}]^{3-}$	−3	350	K	H_2O		47		19.56	[60,61]
$[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$	−3	850		H_2O		47		19.56	[60]
$[MoO_4]^{2-}$	−2.9	1.6	NH_4^+	H_2O	10.5	25	1	26.08	[64]
$[MoO_4]^{2-}$	0	0.5	Na	H_2O	11	20	2	13	[62]
$[MoO_4]^{2-}$	0	1.2	Na	H_2O	11	25	2	26.08	[64]
$[H_5CeMo_{12}O_{42}]$	2	460		H_2O	5.5	20	2.5	13	[62]
$[AsMO_{12}O_{40}]^{3-}$	9			H_2O		47	1.2	19.56	[65]
$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$	10	200	Na	H_2O	5.5	50	2	13	[62]
$[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$	10	>1000	Na	H_2O	1	22	0.5	26.08	[66]
$[SiV_2Mo_{10}O_{40}]^{6-}$	12	850		H_2O		47		19.56	[60]
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	14.3			H_2O				26.08	[67]
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	16	1300		H_2O	0	47		19.56	[60]
$[InMo_{12}O_{40}]^{5-}$	16	1600		H_2O		47		19.56	[60]
$[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$	16	1500		H_2O	2.5	47		19.56	[60]
$[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$	16	1700		H_2O	0	47		19.56	[60]
$[H_4SiMo_{12}O_{40}]$	18.3	510		H_2O	2	25	1	26.08	[64]
$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	19	450		H_2O		47		19.56	[60]
$[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$	22	1200		H_2O	2	47		19.56	[60]
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	25	720	TBA	MeCN		50	0.2	13	[62]
$[SiMo_{12}O_{40}]^{3-}$	27	520	TBA	MeCN		50	0.2	13	[62]
$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$	34	250		H_2O		47		19.56	[60]
Trans − $[Mo_2V_8O_{28}]^{4-}$	92.4		Na	H_2O		99	1~2	26.08	[15]
$[HMoV_9O_{28}]^{4-}$	101		Na	H_2O		99	1~2	26.08	[15]
cis − $[Mo_2V_8O_{28}]^{4-}$	110		Na	H_2O		99	1~2	26.08	[15]
$[MoV_9O_{28}]^{5-}$	115	300	Na	H_2O		20		19.56	[50]
$[MoV_9O_{28}]^{5-}$	115.5		Na	H_2O		99	1~2	26.08	[15]
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	112	88	TBA	MeCN		20	0.1	13	[62]
$[V_2Mo_4O_{19}]^{4-}$	124		Na	H_2O		99		26.08	[67]
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	125	240	TBA	DMF		20	1.4	13	[62]
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	126	70	TBA	DMF		19		26.08	[63]
$[HV_2Mo_4O_{19}]^{3-}$	126		Na	H_2O		19		19.56	[50]
$[VMo_6O_{19}]^{3-}$	128		Na	H_2O				26.08	[67]
$[V_2Mo_4O_{19}]^{4-}$	130	200	Na	H_2O		20		19.56	[50]
$[VMo_5O_{19}]^{3-}$	140	230	TBA	MeCN		20	0.2	13	[62]

续表

化合物	δ	峰宽/Hz	阳离子	溶剂	pH	温度 ℃	[Mo] mol·L⁻¹	频率 MHz	文献
$[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$	152	225		H_2O①		22	0.5	26.08	[66]
$[Fe_2(H_2O)_6CeMo_{12}O_{42}]^{2-}$	177	1100		H_2O			1.2	19.56	[69]
$[MoO_2BrCl(H_2O)_2]$	186	540		H_2O②		22	0.5	26.08	[66]
$[MoO_2Br_2(H_2O)_2]$	218	400		H_2O③		22	0.5	26.08	[66]
$[MoO_2(OH)_3(H_2O)]^-$	220		Na	H_2O	6	22	0.5	26.08	[66]
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	-2.1	46	NH_4^+	H_2O	6	25	1	26.08	[64]
	35.1								
	218					25			
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	-1.2	120	Na	H_2O	6.1	20	2.8	13	[62]
	34	500							
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	26.8		Li	H_2O			1~2	26.08	[67]
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	28		Na	H_2O	4.1	20		19.56	[50]
	200								
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	33	300	Na	H_2O	6	20		19.56	[50]
	200	550							
$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	35	200	Na	H_2O	6	22	0.5	26.08	[66]
$[\alpha-Mo_8O_{26}]^{4-}$	-5.2	463	TBA	MeCN		64		26.08	[63]
	24.2	41							
$[\alpha-Mo_8O_{26}]^{4-}$	16	23	TBA	MeCN		20	0.15	13	[62]
$[\alpha-Mo_8O_{26}]^{4-}$	18.4		TBA	MeCN		19		26.08	[63]
$[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$	9.4	540	NH_4	H_2O	2.2	25	0.2	26.08	[64]
	97.8								
$[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$	100		Na	H_2O	3	22	0.5	26.08	[66]
$[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$	13		Li	H_2O	2.9	99	1~2	26.08	[67]
	100								
$[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$	19	240	TBA, K	MeCN		20	0.05	13	[62]
	109	220							

① 8 mol·L⁻¹ HCl。

② 6 mol·L⁻¹ HCl + 4 mol·L⁻¹ HBr。

③ 8 mol·L⁻¹ HBr。

各研究小组都发现，在0附近还存在一个峰，可把此峰归属于在溶液中与 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 平衡的 $[MoO_4]^{2-}$。和pH较高时相比，此峰谱线宽度明显增大，可以认为这是由于在pH较低时，$[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 和 $[MoO_4]^{2-}$ 发生了交换。但根据溶液平衡的分析结果[70,71]，在Geller等人的实验条件下[62]，以 $[MoO_4]^{2-}$ 形式存在的Mo应占体系中全部Mo的5%，在他们所测得的谱图中，似乎并没有反映出这种分布情况，说明有相当多的钼没有被测定出来。Luthra等人的结果也存在这种问题[68]，他们通过两个峰的强度比与pH的关系求出了 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 的生成常数，但论文中所示的分布曲线与这一生成常数是矛盾的。

β- $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 的谱图中也存在一些问题。Gheller等人在乙腈中观测到，位于109和19处的两个峰[62]，其强度比大约为1:3，符合晶体结构的预想值。按照Howarth等人的说法[16]，109处的峰应归属于只有一个末端氧的钼。因为其他钼原子均含有两个末端氧，只有含一个末端氧的钼原子才能给出不同的化学位移。这种看法是可以认同的。但是，在水溶液中情况就有了很大变化，与晶体时相比，尽管两个峰的化学位移几乎没变，但其强度比都明

显不同（Haylor 把其中的一个峰归属于 $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$[66]）。Howarth 等人报道，它们的强度比为 1:5.3[16]。Kasztelan 也得到了几乎与 Howarth 一样的谱图[64]。在水溶液中也有相当多的化学物种存在，^{17}O NMR 也说明了同样的事实[16]。

有一段时间，在 Bruker 的区域传感器上，作为材料的一部分使用了 Mo，结果发现，好不容易出现的峰实际上只不过是传感器本身的信号。在测定 ^{95}Mo NMR 时，必须注意这类情况。

11.5 其他的核

表 11-3 列举了一些其他核的例子[23,32,36,53,61,70~77]（有关 ^{31}P 可参照文献[12,13,19,25,38,78~81]）。在 ^{27}Al 和 ^{71}Ga 的 NMR 中，原子的配位数似乎对化学位移有很大影响。在 Anderson 型阴离子中，各杂原子的峰宽比预想的大。这也许说明了这些阴离子在溶液中的动态行为。

表 11-3 多阴离子的 NMR

核	化合物	δ	峰宽/Hz	阳离子	溶剂	pH	温度 ℃	频率 MHz	文献
^{11}B	$[BW_{12}O_{40}]^{5-}$	17.1			H_2O				[73]
^{27}Al	$[PW_{11}AlO_{40}]^{4-}$	2.3	200	Na	H_2O			78.19	[61]
	$[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$	15.4	100	Na	H_2O			78.19	[61]
	$[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$	15.4	50	HN_4^+	H_2O			23.45	[74]
	$[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$	15.5	55	Na	H_2O		25		[75]
	$H_2[AlW_{12}O_{40}]^{3-}$	71.2		Cs	H_2O			23.45	[74]
	$[AlW_{12}O_{40}]^{5-}$	71.5	30	Na	H_2O			78.19	[61]
	$[AlW_{12}O_{40}]^{5-}$	71.7		K	H_2O			23.45	[74]
	$[AlW_{15}O_{62}]^{10-}$	73.1		K	H_2O			23.45	[74]
	$[AlW_{11}O_{39}]^{9-}$	74.5		Na	H_2O			78.19	[61]
^{29}Si	β-3,12-$[SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$	−85.5		Cs	H_2O	6		49.6	[76]
	β-8,12-$[SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$	−85.2		Cs	H_2O	6		49.6	[76]
	α-$[SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$	−84.84		Li	H_2O	1.2	30		[32]
	$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	−84.7			H_2O			39.73	[77]
	β-3,8-$[SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$	−84.5		Cs	H_2O	7~8		49.6	[76]
	α-1,2,3-$H[SiV_3W_9O_{40}]^{6-}$	−84.38		K	H_2O	1.5	30		[32]
	α-1,2-$[SiV_2V_{10}O_{40}]^{6-}$	−84.28		K	H_2O	1.5	30	71.7	[32]
	$H[Si_2(ZrOH)_3W_{15}O_{\infty}]^{10-}$	−84.2		TMA①	D_2O	1.8②		71.74	[23]
	$H_2[SiV_3W_9O_{40}]^{5-}$	−84.19	3.8	TBA③	CD_3CN			71.74	[36]
	$H[SiV_3W_9O_{40}]^{6-}$	−84.19	1.03	TBA③	CD_3CN			71.74	[36]
	$H[SiV_3W_9O_{40}]^{6-}$	−83.5	1.48	K	D_2	0.9②		71.74	[36]
	$[SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$	−83.38	1.13	TBA③	CD_3CN			71.74	[36]
	$H_3[SiV_3W_9O_{40}]^{4-}$	−83.0	0.52	TBA③	CD_3CN			71.74	[36]
	$[(CH_3)_3SiNb_2W_4O_{19}]^{3-}$	14.7		TBA③	CD_3CN		22	49.7	[78]
	$[(CH_3)_2(1\text{-}C_4H_9)SiNb_2W_4O_{19}]^{3-}$	17.3		TBA③	CD_3CN		22	49.7	[78]
	$[(C_6H_5)_3SiNb_2W_4O_{19}]^{3-}$	19.0		TBA③	CD_3CN		22	49.7	[78]
^{71}Ga	$[H_6GaMo_6O_{24}]^{3-}$	52	5000	K	H_2O			91.52	[61]
	$[H_6GaMo_6O_{24}]^{3-}$	52	2600	Na	H_2O	1.5		91.53	[79]
	$H_5[GaW_{12}O_{40}]$	219.2	50		H_2O			91.52	[61]
	$[GaMo_{12}O_{40}]^{5-}$	223	50	Na	H_2O	1.5		91.53	[79]
^{77}Se	$[Se_2Mo_5O_{21}]^{4-}$	−2.6	5.4	Na	H_2O	6.2		17.03	[80]

续表

核	化　合　物	δ	峰宽/Hz	阳离子	溶剂	pH	温度 ℃	频率 MHz	文献
^{93}Nb	$[NbW_5O_{19}]^{3-}$	−888	670	TBA③	MeCN		28	61.2	[53]
	$[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$	−890	5700	TBA③	MeCN		21	61.2	[53]
^{125}Te	$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$	830	42.3	Na	D_2O		23	126.24	[81]
^{195}Pt	$[PtMo_6O_{24}]^{8-}$	2861		Na	D_2O			19.3	[82]
	$[PtW_6O_{24}]^{8-}$	2954		Na, K	D_2O			19.3	[82]

① TMA：四甲基铵；② pD；③ TBA：四丁基铵。

以上尽可能在较大范围内介绍了 NMR 在多阴离子研究上的应用，有关详细内容可参阅文献和综述[19,20,87]。

多核 NMR 的测定需要有一定的基础知识。在测定中必须注意脉冲宽度和测定范围的关系，测定前应阅读适当的参考书。这些参考书上虽然大多是介绍有机化学中的应用例子，但其原理对无机化合物也是适用的。

我们还研究了钼磷杂多蓝的^{31}P NMR[42]、ZnAl-$PW_{11}VO_{40}$的^{27}Al MAS NMR[42]和 ZnAl-$PW_{11}VO_{40}$的^{31}P MAS NMR[42]。

参 考 文 献

[1] a) 矢ケ崎篤．化学総説．1993，20：31
b) Bell R A，Saunders J K. Can. J. Chem. 1970，48：1114
[2] Pope M T. 同多、杂多金属氧酸盐．王恩波等译．长春：吉林大学出版社，1991
[3] Johansson G，Pettersson L，Ingri N. Acta Chem. Scand. 1981，A35：181
[4] Kwark W，Rajkovic LM，Pope M T. J. Am. Chem. Soc. 1977，99：6463
[5] Pettersson L. Acta Chem. Scand. 1971，25：1959
[6] Johansson G，Pettersson L，Ingri N. Acta Chem. Scand. 1974，A28：1119
[7] Pettersson L. Chem. Ser. 1975，7：145
[8] Lyhamn L，Pettersson L. Chem. Scr. 1977，12：142
[9] Johansson G，Pettersson L，Ingri N. Acta Chem. Scand. 1978，A32：407
[10] Lyhamn L，Pettersson L. Chem. Ser. 1980，16：52
[11] Pettersson L，Andersson I，Ohman L O. Acta Chem. Scand. 1985，A39：53
[12] Pettersson L，Andersson I，Ohman L O. Inorg. Chem. 1986，25：4726
[13] Yagasaki A，Andersson I，Perttersson L. Inorg. Chem. 1987，26：3926
[14] Pettersson L，Hedman B，Andersson I. Chem. Ser. 1983，22：254
[15] Howarth O W，Pettersson L，Andersson I. J. Chem. Soc.，Dalton Trans. 1989，1915
[16] Howarth O W，Pettersson L，Andersson I. J. Chem. Soc.，Dalton Trans. 1991，1799
[17] Acerete R，Hammer C F，Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1979，101：267
[18] 刘景福，王为清，孟路．高等学校化学学报．1996，17（2）：179
[19] Chawveau F. Bull. Soc. Chim. France. 1986，199
[20] Minelli M，Enemark J H，Brownlee R T C. Coord. Chem. Rev. 1985，68：169
[21] Maksimovskaya R I，Burtseva G. Polyhed. 1985，4：1559
[22] Yamase T，Usami T. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988，183
[23] Finke R G，Rapko B，Weakley T J R. Inorg. Chem. 1989，28：1573
[24] Tourné C M，Tourné G F，Zonnevijlle F. J. Chem. Soc. Dolton Trans. 1991，143
[25] Abessi M，Contant R，Thouvenot R. Inorg. Chem. 1991，30：1695

[26] Lefebrre J, Chauveau F, Doppelt P.J.Am.Chem.Soc.1981, **103**: 4589

[27] Sethuraman P R, Leparulo M A, Pope M T.J.Am.Chem.Soc.1981, **103**: 7665

[28] Brevard C, Granger P.Handbook of High Resolution Multinuclear NMR.New York: John Wiley & Sons, 1981.192

[29] Bax A, Freeman R, Morris G.J.Magn.Reson.1981, **42**: 164

[30] Brevard C, Schimpf R, Tourne G.J.Am.Chem.Soc.1983, **105**: 7059

[31] Bax A, Kempsell S P, Freeman R.J.Magn.Reson.1981, **43**: 478

[32] Domaille P J.J.Am.Chem.Soc.1984, **106**: 7677

[33] Domaille P J, Knoth W H.Inorg.Chem.1983, **22**: 818

[34] Domaille P J, Watunya G.Inorg Chem.1986, **25**: 1239

[35] Finke R G, Droege M W, Domaille P J.Inorg.Chem.1987, **26**: 3886

[36] Finke R G, Rapko B, Saxton R J.J.Am.Chem.Soc.1986, **108**: 2947

[37] Finke R G, Rapko B, Domaille P J.Organomet.1986, **5**: 175

[38] Joriis T J, Kozike M, Casan – Pastor N.J.Am.Chem.Soc.1987, **109**: 7402

[39] Koaik M, Acerete R, Hammer C F.Inorg.Chem.1991, **30**: 4429

[40] Howarth O W, Hastings J J.Polyhed.1990, **9**: 143

[41] Wagner G W.Inorg.Chem.1991, **30**: 1960

[42] a) 刘术侠，刘彦勇，王恩波．化学学报．1996，**54**：673

b) Hu C W, He Q L, Wang E B.J.C.S.Chem.Commun.1996, (2) 121

c) Wang Z P, Xu L, Wang E B.Chem.Research.in Chin.Univ.1995, **11** (2): 107

[43] Day V W, Klemperer W G, Yaghi O M.J.Am.Chem.Soc.1989, **111**: 4518

[44] Day V W, Klemperer W G, Yaghi O M.J.Am.Chem.Soc.1989, **111**: 5959

[45] Day V W, Klemperer W G, Yagasaki A.Chem.Lett.1990, 1267

[46] Courtin P, Lefebrre J, Araki B.Nouv.J.Chim.1983, **7**: 115

[47] Yurchenko E N, Detusheva L G.Russ J.Coord.Chem.1984, **10**: 61

[48] Maksimovskaya R R, Il' yasova A K, Begalieva D U.Bull.Acad.Sci, USSR, Div.Chem.Sci.1985, 1977

[49] Maksimovskaya R I, Fedotov M A.Russ.J.Inorg.Chem.1985, **30**: 57

[50] Maksimovskaya R I, Chumachenko N N.Polyhed.1987, **6**: 1813

[51] Howarth O W, Winter D.J.Chem.Soc.Dalton Trans.1991, 399

[52] Freeman M A, Schultz F A, Reilley C N.Inorg, Chem.1982, **21**: 567

[53] Besecker C J, Klemperer W G, Maltbie D J.Inorg.Chem.1985, **24**: 1027

[54] Klemperer W G, Schwartz C, Wright D A.J.Am.Chem.Soc.1985, **107**: 6941

[55] Howarth O W, Kelly P.J.Chem.Soc.Chem.Commun.1988, 1236

[56] Harris R K.NMR and the Periodic Table.New York, 1978

[57] Abragam A.Principles of Nuclear Magnetism.1961, 314

[58] Kautt W D, Krueger H, Lutz O.Z.Naturforsch.1967, **31**: 351

[59] Maksimovskaya R I, Fedotov M A, Maksimov G M.Bull.Acad.Sci.USSR.Diu.Chem.Sci.1983, 215

[60] Fedotov M A.Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.1984, 1070

[61] Fedotov M A, Kazanskii L P.Bull.Acad.Sci.USSR.Diu.Chem.Sci.1989, 1789

[62] Gheller S F, Sidney M, Masters A F.Aust.J.Chem.1984, **37**: 1825

[63] Bank S, Liu S, Shaikh S N.Inorg.Chem.1988, **27**: 3535

[64] Sarrazin P, Mouchel B, Kasztelan S.J.Phys.Chem.1989, **95**: 904

[65] Volovaya N Y, Maksimovskaya R I, Fedotov M A.Russ.J.Inorg.Chem.1984, **29**: 843

[66] Coddington J M, Taylor M J.J.Chem.Soc.Dalton Trans.1990, 41

[67] Howarth O W, Kelly P.Pettersson L.J.Chem.Soc.Dalton Trans.1990, 81

[68] Luthra N P, Cheng W C.J.Catal.1987, **107**: 154

[69] Masters A F, Gheler S F, Brownlee R T C.Inorg, Chem.1980, **19**: 3866

[70] Kazanskii L P, Fedotov M A, Spitsyn V P.Dokl.Phys.Chem.1977, **224**: 617

[71] Akitt J W, Farthing A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 1615
[72] Ohman L O. Inorg. Chem. 1989, **28**: 3629
[73] Canny J, Thouvenot R. Inorg. Chem. 1991, **30**: 976
[74] Black J B, Clayden N J, Griffiths L. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 2765
[75] Day V W, Klemperer W G, Schwartz C. J. Am. Chem. Soc. 1987, **20**: 6030
[76] Tsiganok L P, Vishnikin A B, Maksimovskaya R I. Polyhed. 1989, **8**: 2739
[77] Ozeki T, Yagasaki A, Ichida H. Polyhed. 1988, **7**: 1131
[78] Fukumoto T, Murata K, Ikeda S. Anal. Chem. 1984, **56**: 929
[79] Kozik M, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc. 1986, **108**: 7627
[80] Thouvenot R, Tézé A, Contant R. Inorg. Chem. 1983, **27**: 524
[81] Domaille P J. Inorg. Synth. 1990, **27**: 96

12. 多阴离子的电化学

自从 1862 年 Marignace 发现和表征第一个杂多钨酸盐算起，距今已有 100 多年的历史了。近代随着 X 射线硬件和软件的发展，NMR 等谱学和精细的电化学方法的应用，人们对多酸化学有了进一步的深入认识。多阴离子的电化学的研究，不仅是制备新型多酸化合物的有效方法，而且对表征、发现新型化合物，对了解溶液中的多阴离子状态，区分异构体，对未知多酸的探索等，都具有极重要意义。

本世纪 50 年代至 60 年代期间，使用多酸对磷酸及硅酸的定量研究，有力地促进了多酸的电化学发展。这一时期所使用的电化学手段，在后来的多酸电化学研究中得到了继承与发展。

12.1 从化学还原到电化学还原

定量磷酸时，镁铵试剂的作用是重要的。利用此试剂使磷酸生成 $MgNH_4PO_4$ 沉淀，经干燥，灼烧后，转化成 $Mg_2P_2O_7$，从而进行称量分析。这是利用 Mg^{2+} 选择地与磷酸反应。但是，Harder 和 Young 发现，在乙醇发酵体系中加入磷酸后，其中一部分不和镁铵试剂反应，生成了 1-果糖 6-次磷酸。磷酸与生命运动密切相关，除能量代谢外，在遗传基因的构成及生物膜的形成方面也起着重要作用，这方面已有详细论著。但作为生命基础的磷化合物，大部分是在这一时期发现的。作为支持这一发现的例证是 Mo^{6+} 试剂代替了 Mg^{2+} 试剂。即以 Berzelius 为首开始研究钼，他为了定量测定尿和血中的磷酸，应用了钼磷酸法。而且在 1925 年，Fiske 和 Subbarow 发现，1-氨基-2-萘酚-4-磺酸是钼磷酸法的最好的化学还原试剂，使用这一试剂可使蓝色配合物更稳定，并在空白试验中不显色。

对于硅酸，也和磷酸相同，也可用黄色或蓝色的钼酸法测定。Strickland[1] 以此方法为基础研究了配合物的生成条件，成功地区分了两种几何异构体，一种异构体可自发地转变为另一种异构体。在此之前，虽也离析出与结构异构有关的多酸[2]，但确认异构体间的反应这不是第一次。两种异构体通过利用 $SnCl_2$ 试剂进行化学还原可以区分。从这些发现开始，多酸化学被吸引到以 Souchay 为中心的研究多酸电化学这一领域。

12.2 极谱法区别几何异构体

Mo^{VI} 和 W^{VI} 的杂多酸还原后呈深蓝色。此时，多酸分子中的 6 价元素部分变成 5 价。P，Si，Ge，As 的分光光度定量法是基于显现蓝色的原理，但由于使用还原剂种类的不同，产物的吸收光谱呈现出多种变化。这是由于多种化学物种混合的结果。这样总结了化学还原法之后，为弄清蓝色化合物，Souchay 和 Massart[3] 采用了电化学还原法。首先，利用旋转铂电极进行极谱测定。然后，在极谱上确认电流值一定时的电位后，在此电位下进行电解。电解完全后，用 $KMnO_4$ 滴定电解产物，确定还原电子数。与此并行，测定电解产物的极谱，考察与还原前测定的极谱数据的差异。在恒电位电解后的极谱上，对应波仍保持原来的波形，只是波峰向阳极发生移动，从而判断还原反应的可逆性。

Souchay 等人从在水溶液中稳定的观点出发最初采用了钼硅酸。对钼硅酸来说，正如

Strickland 指出的那样[1]，形成两种几何异构体，使问题变得复杂些。然而，由此发现电化学方法在区别几何异构体上优越于吸光光度法。因此，Souchay 和 Massart 的研究成果成为继续广泛深入研究多酸的基础。在 2.1 和 3.2 中提到的他们的主要发现[4,5]：

①可用电化学方法明确区分 α-和β- $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 几何异构体。α-型的极谱比β-型呈现更负的电位。

②按 Strickland 方法制备的 β 异构体中混有 α 体。利用 Skerlak 的方法，用水和乙醇混合溶剂首次得到纯的 β 体，并且能够分离出来。

③α 体及 β 体在酸性溶液中，均发生 2-，2-，2-电子的 3 步还原，同还原步骤相对应，α 体及 β 体中，依次有 2 个 Mo^{VI} 变为 Mo^{V}。

④最初的两步还原是可逆的，生成的蓝色还原物经氧化后复原。因此，可把还原前物种分别表示为 0_α 和 0_β；还原后的物种相应地表示为Ⅱα，Ⅳα，Ⅵα 及Ⅱβ，Ⅳβ，Ⅵβ。

⑤Strickland 用 $SnCl_2$ 为还原剂进行化学还原制得的蓝色还原物，与电化学得到的Ⅳα 不同。因为在化学还原过程中，Sn^{IV} 引入多酸分子中（参照 12.5）。

⑥在酸性条件下，Mo^{VI} 与 Mo^{V} 的混合物同硅酸直接反应，生成少量Ⅳα。这一事实支持了上述③及④的观点，即杂多蓝是由 Mo^{VI} 和 Mo^{V} 或 W^{VI} 和 W^{V} 构成。

⑦Ⅳα 被异戊醇萃取，而 Mo^{V} 不被萃取；Ⅱα 被乙酸乙酯萃取，而 0_α 不被萃取；Ⅳα 与吡啶生成沉淀，而Ⅵα 不沉淀等等，可分离类似的化学物种。分离效果如何可用极谱检验。

Souchay 和 Massart 每新研究一种多酸，就这样认真地反复进行操作与检验。对这种麻烦的操作，现在用循环伏安及常规的或微分的脉冲极谱仪等手段可轻而一举地进行。

12.3 还原态间 α→β 的结构转化

在水溶液中容易分解的钼磷酸可在混合溶剂中进行电解还原，利用水和有机物的混合溶液进行了详细研究。

在一定的底液中，一般采用旋转铂电极测定杂多酸的极谱，例如，α-PMo_{12} 其极谱中出现 4 个等高的还原波。每个波相当 2 电子还原，如前所述，α-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 用 0_α 表示，其还原产物有 2,4,6,8 电子还原产物分别用Ⅱα，Ⅳα，Ⅵα，Ⅷα 表示。其中，Ⅱα 与Ⅳα 当加入 HCl 时生成沉淀，可分离出来。但是，还原度高的产物Ⅵα 及Ⅷα 在酸性溶液中不是很稳定。

通过实验惊奇地发现 α 体可自发地向 β 体转化，例如Ⅳα→Ⅳβ，这是还原态间的一个特点。而且，Ⅳβ 经再度氧化生成 0_β，把两个可逆的氧化还原反应和两个不可逆的异构化反应联系起来，整个过程可用（见 2.1.2）循环表示。

在 $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 及 $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 体系中，也观察到同样现象。每种体系中异构化的形成都是相同的，氧化态的变化是 $0_\beta \rightarrow 0_\alpha$，还原态的变化是Ⅳα→Ⅳβ。

12.4 杂多蓝的极谱

钼磷酸的Ⅵα 体，在酸性溶液中不稳定，pH 高时变得稳定，这在上节已做了介绍。对于从事氧化型杂多酸合成的人来说，会感到不可思议。因为一般杂多酸都是在酸性条件下合成，在碱性条件下会分解。然而，还原型杂多酸（含 Mo^{V} 和 W^{V}，一般呈蓝色），情况恰好相反。那么再看一下 Fruchart 和 Souchay 的实验[6]。

首先离析出Ⅳα（α-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 的 4 电子还原态），然后，分别在醋酸缓冲液（pH = 4.7）和碳酸缓冲液（pH = 9.6）中，系统地测定其极谱。

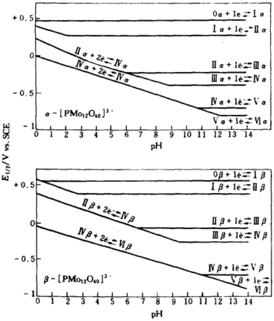


图 12-1 钼磷酸的 $E_{1/2}$-pH 图[6]

原来在酸性条件下未被确认的化学物种，如今在钼磷酸体系中的氧化还原反应的全貌已弄清。图 12-1 是 α- 及β- $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 的电位-pH 图。即极谱中出现的氧化波和还原波分别被归属为单电极反应，把 $E_{1/2}$作为 pH 的函数，图中的水平线表示 $E_{1/2}$不随 pH 变化。其电极反应为：

$$[Ox] + ne = [Red]^{n-}$$

在此反应中，H^+不参与电极反应。另一方面，H^+参与的电极反应为：

$$[Ox] + ne + mH^+ = [Red \cdot H_m]^{(n-m)^-}$$

在此反应中，按下式可绘出向右下方延伸的直线。

$$E_{1/2} = E^{\ominus} - 0.059\ (m/n)\ \cdot pH$$

而且，直线的斜率反映了参与反应的 H^+个数。

另外，直线的分支表明两电子波的波高被分为两个 1 电子波。对以下系列化合物已得到了这样的电位-pH 图，它们分别是 α-及β-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 系列[6]，α-$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 系列[11,13]，β-$[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 系列[7,8]，α-$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 系列[9]，α-$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 系列[10]，$[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ 系列[12]，α-$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ 系列[14]，$[SiW_{11}FeO_{39}]^{5-}$ 系列[15]，$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 及 $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 系列[16]等。多酸的异构化、分解及重新生成等，可通过极谱监测进行研究。以上绘出的电位-pH 图是在不同 pH 条件下观测得到的，在由不同的极谱分析对应的氧化还原反应时，它是不可缺少的。

我们给出了杂多蓝在不同 pH 下及不同浓度 HCl 水溶液中的极谱半波电位，得到八种杂多蓝的氧化序为：在 0.5 mol·L^{-1} HCl 水溶液中，As (2) > P (2) > Ge (2) > Si (2)，As

(4) > P (4) > Ge (4) > Si (4);

在 0.5 mol/L HCl-50%二氧六环中，As (2) > P (2) > Ge (2) > Si (2)，As (4) > P (4) > Ge (4) > Si (4);

八种杂多蓝的还原过程：$\text{II}^{*} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_2\text{II} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_4\text{II} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_6\text{II}$，

$$\text{IV}^{*} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_2\text{IV} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_4\text{IV} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} H_6\text{IV}$$

（Ⅱ*、Ⅳ*分别表示 2、4 电子杂多蓝）

12.5 引入其他元素的还原型杂多酸——Ⅳα、A［SnⅣα］及 B［SnⅣα］

上述符号表示的分别是α-$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$的 4e 还原态（即Ⅳα），以 $SnCl_2$ 为还原剂得到的还原物种（A［SnⅣα］）及（B［SnⅣα］），虽然还原电子数相同（$n=4$），表示的却是不同的化学物种。

电化学还原法制得的Ⅳα 的吸收光谱，从 600 nm 拓宽到 1000 nm 。最大吸收在 $\lambda = 800$ nm 左右，其摩尔消光系数（换算成 Mo）约为 $700 mol^{-1} \cdot L^{-1} cm^{-1}$。另外，以 4mol 的 $SnCl_2$ ($SnCl_2/0_\alpha = 2$) 还原 0_α，经中间体 A［SnⅣα］生成 B［SnⅣα］。最大吸收出现在 $\lambda = 750$ nm 附近，其摩尔消光系数约 $2100\ mol^{-1} \cdot L^{-1} cm^{-1}$。Massart 等人利用 A［SnⅣα］在二氧六环中稳定的特性，确定其组成是 $[SiMo_8^{VI}Mo_4^{V}Sn_2^{IV}O_{37}]^{6-}$[17]。

这里的 A 和 B 的蓝色还原物种，它们的结构中分别引入了 2 个和 1 个 Sn^{IV}。但是，把它们再次氧化，却得不到含 Sn 的氧化母体。Sn^{IV}的引入仅是由还原态引起的反应。

另一方面，0_β 与 $SnCl_2$ 的反应是简单的，仅生成Ⅱβ 和Ⅳβ，不引入 Sn^{IV}。这是区分 α 体与 β 体的新的化学方法。

12.6 极谱法区分缺位异构体

极谱法在区分缺位异构体方面，具有十分重要作用。3.2 的图 3-23 归纳了 Te'ze'等的研究结果[18]。这也是迄今研究最深入的，有关用电化学手段研究各系列异构互相联系的典型范例。对钨硅多酸来讲，有 1:12A 系列，它有 α、β 体之分。碱解 1:12A 系列钨硅酸可生成 1:11 系列化合物，1:11 系列钨硅酸有 α、β_1、β_2、β_3 体之别。此外，还有 1:9 系列的 α、β 体钨硅酸。3.2 的图 3-23 通过极谱研究告诉我们：

①SiO_3^{2-} 与 WO_4^{2-} 作用，条件不同时可分别生成 α-SiW_{12}和 β-SiW_{12}。碱解 α、β 体最终可生成 SiO_3^{2-} 和 WO_4^{2-}，但中间要经历 11-、9-系列；

②γ-$SiW_{10}O_{36}H^{7-}$不能由 SiO_3^{2-} 与 WO_4^{2-} 直接合成，而是要经历 $\beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \gamma$-$SiW_{10}O_{36}H^{7-}$。由 β_2-SiW_{11}不能像与 α-SiW_{11}那样生成 SiW_9，而是生成 SiW_{10}；

③采用电化学手段，特别预测了虚线包围部分的反应，这是有重要意义的，Souchay 等人[19]的极谱测定，采用钨硅酸体系是其电化学研究的开端；

④由 β_1-SiW_{11}可生成 β-SiW_9 而不是像 α-$SiW_{12} \rightarrow \alpha$-$SiW_{11} \rightarrow \alpha$-$SiW_9$ 那样；

⑤当用碱处理 SiW_{12}溶液，这时随之可发生一系列复杂的水解反应可方便地用极谱法跟踪互变和异构过程。对 α，β-SiW_{12}，当 pH = 3.8 时均得到 1，1，2 电子还原的 3 个波。而 pH = 4.7 时，则变为 2，2 电子的 2 个还原极谱波，原因是有 SiW_{11}生成（SiW_{12}水解）；

⑥对于 2:18 系列杂多化合物，类似的结构变化，也是采用极谱法进行研究[20]。

12.7 未知多酸的探索

分别准备 100 ml 两种溶液。一种溶液的组成为 0.1mol·L^{-1} Na_2MoO_4-1.5mol·L^{-1}H_2SO_4-40%MeCN，用（A）表示；另一种溶液的组成为 0.1mol·L^{-1} Na_2MoO_4-1.5mol·L^{-1}HCl-40% MeCN，用（B）表示（以下将 Na_2MoO_4 略为 Mo^{VI}）。以上两种溶液的区别在于 H^+ 的来源不同，但对多酸的形成无本质上的区别。

以纤维状 GC（约 0.5g）为工作电极，SCE 为对极，在 −0.1V 电压下边搅拌两溶液边进行电解。记录不同时间（t）的电解电流值（I），作 I-t 曲线，每条 I-t 曲线后部都形成拖尾的山形线。A 溶液的电解在 t = 5.5h 时，电流出现最大值 I = 50mA，t = 12h 时结束电解。B 溶液的电解的最大值为 t = 0.75h。I = 150mA，t = 5h 时结束电解。根据 I-t 曲线求得的电化学关系式分别为：

$$A: Mo(VI) + e = 0.9Mo(V) + 0.1Mo(V)$$

$$B: Mo(VI) + e = Mo(V)$$

两种电解液的显著区别是产物的颜色不同。B 为橙红色，为 Mo（V）的特征颜色，而 A 呈深蓝色。通过加入四丁基胺盐得到两种蓝色沉淀。红外光谱与元素分析结果表明，在含 SO_4^{2-} 溶液中生成的杂多酸为 $[S_2Mo_{14}^{VI}Mo_4^{V}O_{62}]^{8-}$ 和 $[S_2Mo_3^{VI}Mo_3^{V}O_{34}]^{8-}$。前者是 α-$[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 的 4e 还原产物。

将 A 溶液（H_2SO_4 体系）的组成在图 12-2（a）中，用 A 标记。此图是在 40%MeCN 溶液中，使 Mo^{VI} 与 H_2SO_4 的浓度变化时所测得的 400nm 时的吸光度结果。沿纵轴出现较大的吸光度值是 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 的生成所致，该组成范围的溶液都显深黄色。

在 80℃下加热约 1h，溶液吸光度像图 12-2（b）那样变化。原吸光度仍原样保留外，在图的右上方出现新的黄色显色带。这是由于形成了以 S 为中心原子的 Dawson 型杂多酸所致[21]。该杂多酸在高温下迅速生成，从图中标记 C 点的组成溶液中，离析出它的季铵盐。

用 HCl 代替 H_2SO_4 进行同样实验时，则全部生成 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$。当然既使加热，也不生成黄色化合物。然而，这将成为利用宏观电解与极谱来考察多酸生成的有利条件。即 B 溶液（HCl 体系）不向杂多酸提供杂原子，可向其中加入构成多酸杂原子的各种离子进行电解。事实上，通过这样电解，除 SO_4^{2-} 外，HPO_3^{2-}，$P_2O_7^{4-}$，SeO_4^{3-}，VO_3^- 等均生成蓝色溶液，表明分别形成了对应的钼的杂多酸。

Osakai 等人[22]对 0.01mol·L^{-1} Mo^{VI} − 0.5mol·L^{-1} HCl − Me_2O 溶液（图 12-2（a），总 D 附近区域）的极谱进行了解析，阐明了 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 的还原机理。该同多酸的还原反应为：$[Mo_6O_{19}]^{2-} + 4e + 12H^+ = 2[Mo_2O_4]^{2+} + [Mo_2^{VI}O_5]^{2+} + 6H_2O$；其电极电位与 $[H^+]$ 有关，$E_{rev} = E^{\ominus} + (RT/4F)\ln[Mo_6O_{19}{}^{2-}][H^+]^{12}/[Mo_2^{V}O_4^{2+}]^2[Mo_2^{VI}O_5^{2+}]$。并明确阐明，在水与有机物的混合溶液中占优势的化学成分 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 是在比 0V（vs.Ag-AgCl）更负的电位下被还原的，当在比惯例更正的电位下检测还原的杂多酸时，$[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 的生成不受影响。在此基础上，用电化学方法发现了如下所述的多酸。

① β-$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$：该异构体及其还原态Ⅳβ 是 Souchay[6]首先发现的。待Ⅳα→Ⅳβ 异构化完成后，氧化Ⅳβ 得到 0_β。Mo^{VI} 与 PO_4^{3-} 直接反应生成 0_β 的条件，在那以后虽尚不清楚，但根据吸收光谱及极谱等的测定发现，当向 Mo^{VI}-HCl-MeCN 混合液中注入 PO_4^{3-} 时，在最初阶段生成 0_β。0_β 的形成条件在图 12-2（a）中点 D 的周围。

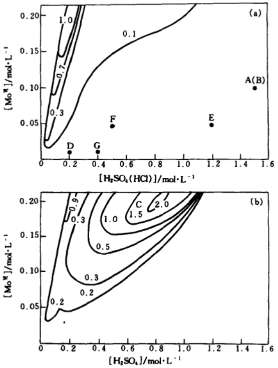


图 12-2　在 $Mo^{VI}-H_2SO_4$（HCl）$-$MeCN 混合液中进行的多酸的电化学研究

(a) 表示混合液 400nm 时的吸光度随 Mo^{VI} 及 H_2SO_4（HCl）浓度变化的函数关系；

(b) 80℃下加热 1h 的混合液的吸光度随浓度的变化关系

图中 A、C 点为使用 H_2SO_4 的情况；B、D、E、F、G 点为使用 HCl 的情况

根据对应各点的溶液组成及其附近的组成，研究多酸的形成

②向混合物中加入 $P_2O_7^{4-}$：当向 0.05mol·L^{-1} Mo^{VI}-0.5mol·L^{-1} HCl-60% MeCN 混合物（图 12-2（a），点 E 的附近）中注入 PO_4^{3-}，虽也可得到同样的极谱波，但该极谱波由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 的异构化反应，随时间缓慢变化。而在加入 $P_2O_7^{4-}$ 的体系中极谱一般不随时间而变化，结果，从该体系中离析出了 $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$[23]。这是以 P 为核的杂多酸。

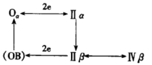
③钼钒酸系列：使 NH_4VO_3 在混合溶液 0.075mol·L^{-1} Mo^{VI}-0.3mol·L^{-1} HCl-60% MeCN 中（图 12-2（a），点 F 周围）反应，观测到波形不同的极谱波随溶液中组分浓度的变化而变化。首先，在 NH_4VO_3 浓度低的条件下，离析了 $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$，并确认了该多酸固有的极谱数据。然后，保持 Mo^{VI}-HCl-MeCl 混合液组成不变，增加 NH_4VO_3 浓度，分离得到一系列钼钒酸 $H_{x-1}V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$（$x = 1, 2, 3$）。这些化合物均在 +0.6V（vs.SCE）附近出现还原波，而且，波高与多酸中 V 的含量成正比。Himeno 等人根据这种新的极谱特征，在 NH_4VO_3 用量小的条件下，离析出多酸 $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$，它具有 Keggin 结构，VO_4^{3-} 于该多酸的中心。而且，在 NH_4VO_3 用量高的条件下生成的多酸，其结构可看作是 Keggin 结构中的 Mo 依次被 V 所取代。用 X-射线进行结构解析是必要的。但电化学方法对于研究多酸分子中两种原子的不同排列也是成功的。

④钼亚磷酸系列：在水与有机溶剂的混合体系中生成的钼亚磷酸，主要有$[(HP)_5Mo_6O_{33}]^{10-}$，$[(HP)_4Mo_8O_{36}]^{8-}$及$[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$。其中，$[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$是在$0.1mol \cdot L^{-1}$ $Mo^{Ⅵ}$-$1mol \cdot L^{-1}$ HCl-60%MeCN混合溶液(图12-2(a)，点G的组成)中加入HPO_3^{2-}生成的，电化学还原后变成蓝色。利用该多酸的生成，可对HPO_3^{2-}进行电化学定量。

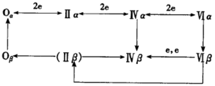
12.8 非水溶剂中的循环伏安法

Cartié发现，在以冰醋酸作为溶剂的$Mo^{Ⅵ}$-H_2SO_4-$HClO_4$混合体系中，形成两种杂多酸$[SMo_{12}O_{40}]^{2-}$和$[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$。两者存在平衡关系，H_2SO_4浓度高时有利于生成后者。Cartié所得到的电化学结果归纳如下：

$[SMo_{12}O_{40}]^{2-}$系列



$[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$系列



根据点能集合成线，线能集合成面，面再集合形成三维立体结构的原理，可以认为，四面体与八面体的立体组合，可构成多酸的四维立体结构。将来，对大分子及配合物的结构进行解析时，是作为三维结构的延伸呢，还是从四维结构演绎呢？这还不十分清楚。但如果采用后者，则应由多酸研究者予以完成，或至少参与完成。为了最终打开多酸结构的大门，多酸电化学将把我们导向这一通道的门前，前景诱人。把电化学手段引入多酸研究中，Souchay可称得上是当之无愧的先驱者。

我们曾系统研究了Keggin结构、Dawson结构两大系列几十个杂多酸（盐）及其钒和稀土衍生物：$LnHSiMo_{12}$，$SiMo_{12-n}V_n$，$M_{1.5}PMo_{12}$，$PMo_{12-n}V_n$，$PW_{12-n}V_n$，$Ln(PMo_{11})_2$，$Sm(XMo_{11})_2$和$P_2Mo_{18-n}V_n$等在溶液中的氧化还原性质，得到了它们的氧化序，发现还原电势与nq^2线性相关（n、q分别为中心离子的主量子数和电荷）[24~25]。

12.9 多酸修饰电极

董绍俊、汪尔康[26~28]等近来提出了制备同多酸、杂多酸薄膜电极的优秀方法。该方法是采用碳纤维（CF）电极，先在$2\ mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4溶液中，于-2.5 V vs Ag/AgCl下阴极极化，之后浸入$Mo_8O_{26}^{4-}$、$PMo_{12}O_{40}^{3-}$溶液中制得。具有电化学活性好，十分稳定的特点。

参 考 文 献

[1] a) 堀智孝．化学総説．1993，20：43

[1] b) Strickland J D H. J. Am. Chem. Soc. 1952, **74**: 862, 868, 872
[2] Wu H. J. Biol. Chem. 1920, **43**: 189
[3] Souchay P, Massart R. Comtp. Rend. 1961, **253**: 1699
[4] Massart R, Souchay P. Compt. Rend. 1963, **257**: 1297
[5] Massart R. Ann. Chim. 1968, **3**: 507
[6] Fruchchart J, Souchay P. Compt Rend Acad. Sci. 1968, **C266**: 1571
[7] Contant R. Compt. Rend. Acad. Sci. 1968, **C267**: 1479
[8] Souchay P, Contant R. Compt. Rend. Acad. Sci. 1967, **C265**: 723
[9] Pope M T. Papaconstantinou E. Inorg. Chem. 1967, **6**: 1147
[10] Hervé G. Ann. Chim. 1971, **6**: 219
[11] Massart R. Ann. Chim. 1969, **4**: 441
[12] Fruchart J, Hervé G. Ann. Chim. 1971, **6**: 337
[13] Sen B P, Chattejee S N. Anal. Chem. 1966, **38**: 536
[14] Papaconstantiou E, Pope M T. Inorg. Chem. 1967, **6**: 1152
[15] Toth J E, Anson F C. J. Electroanal. Chem. 1988, **256**: 361
[16] Souchay P, Tézé A. Compt. Rend. Acad. Sci. 1969, **C268**: 804
[17] Fournier M, Massart R, Souchay P. Compt. Rend. Acad. Sci. 1971, **C272**: 451
[18] Canny J, Tézé A, Thouvenot R. Inorg. Chem. 1986, **25**: 2114
[19] Sochay P, Tézé A, Hervé G. Compt. Rend. Acad. Sci. 1972, **C275**: 1013
[20] Contant R, Ciabrini J P. J. Chem. Res. 1977, 222
[21] Hori T, Tamada O, Himeno S. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1989, 1491
[22] Osakai T, Himeno S, Saito A. J. Electroanal. Chem. 1990, **285**: 209
[23] Himeno S, Saito A, Hori T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, **63**: 1602
[24] 王恩波，陆新红．中国科学（B）.1990, **2**: 130
[25] 王恩波，许林，黄如丹，胡长文．中国科学（B）.1991, **11**: 1121
[26] Dong S, Wang B. Electrochim. Acta. 1992, **37**: 11
[27] Wang B, Dong S. Electrochim. Acta. 1992, **37**: 1859
[28] 董绍俊，车广礼，谢远武．化学修饰电极．北京：科学出版社，1995, 282

13. 杂多化合物的量子化学研究

杂多化合物以其独特的结构和性质，已经在催化、药物化学、固体电解质和分析化学等方面得到广泛应用。尤其是在杂多化合物的催化应用领域，作为酸型和氧化还原型双功能催化剂，已经成功地实现工业化规模的实例愈来愈多，所以，对杂多化合物性质的深入研究成为人们十分感兴趣和关注的课题。除了使用各种物理化学测试手段外，量子化学计算方法也被引入到对杂多化合物性质的研究工作中。

量子化学计算是一种理论研究方法，它在现代化学中体现出如下特点：①量子化学方法的采用，使人们从实验数据和经验规律转向从微观水平来描述化合物的结构、性质及其相关性。②从计算结果的理论值和实验值的对比可反映出量子化学方法的有效程度。③在量子化学计算中，选用恰当的计算模型，所得出的结论可用来预见一些未知的结构和性质。

根据杂多化合物的组成和结构特征，在杂多化合物的量子化学计算中，使用非经验的从头计算法在目前条件下是很难实现的。这是因为仅就最简单的 Keggin 结构杂多化合物来说，它由 12 个共边或共角八面体围绕一个中心四面体所组成，其阴离子结构中就含有 53 个不同种类的原子。法国学者维伊亚尔曾经用从头计算法对含有 6 个八面体的过渡金属化合物进行计算，其中需要计算的积分就有约 10^7 个（这还含有某些简化），为此花费了约一百万法郎。而 Keggin 结构杂多阴离子中含有 12 个八面体，如果采用从头计算法，可预想所花费的机时和资金将大得惊人。由此可见，在目前的条件下，对杂多化合物的量子化学计算大多采用半经验计算法。

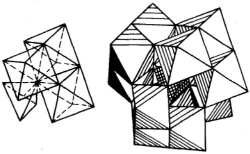
在半经验计算方法中，用实验数据对一些计算进行参数化，或者对计算过程进行简化处理。对于每种半经验计算法，可以因各参数化方案的不同而变得多样化。在很大程度上，每类参数化都是局限于分子的一些性质或一定种类分子的计算。因此，半经验方法不是以描述分子的全部特性为主要目的，而是着眼于比较同系物之间的某些性质。当能恰当地引入参数时，可以得到化合物电子结构的定性或半定量结果，以及同系物分子某些性质的变化规律。显然，这些理论计算给实验工作者提供了有指导性意义的重要信息，有时还带来某些意想不到的收获，所以半经验计算法仍然具有很大的利用价值。

迄今为止，对杂多化合物的量子化学计算主要采用了如下半经验计算法：①SCC-DV-X_α 法或 DV-X_α 法；②模型势 X_α 法；③EHMO 法；④MNDO 法和 INDO 法。计算结果表明，由这几种半经验方法处理杂多化合物体系，在反映杂多化合物的主要性质以及和催化性能的关联上，得到了一些令人满意的结论。

13.1 Keggin 结构杂多化合物

Moffat 最早采用 EHMO 法对杂多化合物进行量子化学计算[1]。由于这种半经验方法的限制，需要将 Keggin 结构分解出主要的结构组分——$XM_3O_{16}^{n-}$，然后对其进行计算处理以得出一些有用的结果。这种 EHMO 法的计算模型是很粗糙的，一般只能得到定性的结论。图 13-1 是 Keggin 结构以及 $XM_3O_{16}^{n-}$ 簇的结构图。从图中可见，从 Keggin 结构中选取 $XM_3O_{16}^{n-}$ 簇作为计算对象，能更好地接近和反映出整个 Keggin 结构的特征，具有一定的合理性。在这个

$XM_3O_{16}^{n-}$簇中，含有3个末端氧原子O_d和3个桥氧原子O_b。为了考察Keggin结构杂多阴离子的电子结构和催化作用的关系，Moffat计算了$PW_3O_{16}^{9-}$、$SiW_3O_{16}^{10-}$和$PMo_3O_6^{9-}$簇，得到了净原子电荷分布图和M—O键分裂能图，示于图13-2中。从对图13-2的比较、分析可看出，$PW_3O_{16}^{9-}$和$SiW_3O_{16}^{10-}$的末端氧原子O_d有几乎相等的净原子电荷，而$PMo_3O_6^{9-}$中O_d原子的净原子电荷相对更负一些。在M—O键分裂能的比较上，$PW_3O_{16}^{9-}$和$SiW_3O_{16}^{10-}$很接近，而$PMo_3O_6^{9-}$相对更低一些。这些结果说明，多原子相同但中心杂原子不同，对其净原子电荷和M—O键分裂能的影响很小。如果中心杂原子不变，但多原子种类改变时，其净原子电荷和键分裂能变化较大。我们知道，在催化应用上，杂多酸$H_3PW_{12}O_{40}$和$H_4SiW_{12}O_{40}$常用来作为酸催化剂，而$H_3PMo_{12}O_{40}$是一种较好的氧化还原催化剂。这些催化性质可联系到上面的计算结果，$PW_3O_{16}^{9-}$和$SiW_3O_{16}^{10-}$的末端氧原子相对于$PMo_3O_{16}^{9-}$有较小的净原子电荷负值（见图13-2），表明它们是较强的Brönsted酸。另外，$PMo_3O_{16}^{9-}$有较低的M—O键分裂能，有利于它作为氧化还原反应的催化剂。Domaille曾经制备出2个钛原子取代的Keggin结构杂多阴离子$Ti_2W_{10}PO_{40}^{7-}$，并且注意到它容易可逆地质子化为$H_2Ti_2W_{10}PO_{40}^{5-}$[2]。Moffat还计算了含钛的$XM_2TiO_{16}^{n-}$和$XMTi_2O_{16}^{n-}$簇的净原子电荷分布，其结果示于图13-3。从中看到，在$PW_3O_{16}^{9-}$或$PMo_3O_{16}^{9-}$簇中引入一个钛原子，都将会引起O_d和O_b氧原子上负电荷的增加。如果引入两个钛原子，会进一步增加O_d和O_b氧原子上的负电荷数值，这个结果和Domaille的实验观察是相一致的。



(a)　　(b)

图 13-1　杂多阴离子结构图

(a) $XM_3O_{16}^{n-}$簇结构；(b) 完整的Keggin结构

Viswanathan也报道了用EHMO法计算Keggin结构中的主要部分——$XM_3O_{13}^{n-}$簇，并由此计算结果讨论了Keggin结构杂多酸的酸催化性质[3]。该计算中选取的$XW_3O_{13}^{n-}$簇有类似于图13-1(a)的结构。图13-4给出了$PW_3O_{13}^{3-}$、$SiW_3O_{13}^{4-}$、$PMo_3O_{13}^{3-}$和$SiMo_3O_{13}^{4-}$簇中桥氧原子O_b和末端氧原子O_d上平均电荷密度的相对大小数值。从中可得出如下结论：①在这四种阴离子中，端氧原子比桥氧原子有更多的负电荷；②多原子相同，中心杂原子不同时，电荷分布变化不大；③中心杂原子相同，多原子不同时，引起电荷分布变化较大；④含钨的杂多阴离子中端氧原子上的负电荷比含钼的更少；⑤含磷阴离子比含硅阴离子有更少的端氧原子负电荷。因为端氧原子上有少的负电荷更易使质子脱出，端氧原子上负电荷少的体系比负电荷多的体系有更强的酸性，所以得出它们的酸强度大小次序为：$PW_{12}O_{40}^{3-} > SiW_{12}O_{40}^{4-} > PMo_{12}O_{40}^{3-} > SiMo_{12}O_{40}^{4-}$。

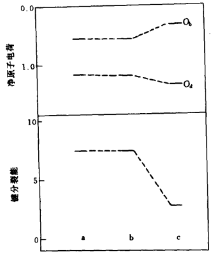


图 13-2 净原子电荷分布和键分裂能图

a—$PW_3O_{16}^{9-}$；b—$SiW_3O_{16}^{10-}$；c—$PMo_3O_{16}^{9-}$

（O_d—末端氧原子；O_b—桥氧原子）

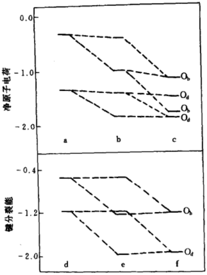


图 13-3 净原子电荷分布图

a—$PMo_3O_{16}^{9-}$；b—$PMo_2TiO_{16}^{11-}$；c—$PMoTi_2O_{16}^{13-}$；

d—$PW_3O_{16}^{9-}$；e—$PW_2TiO_{16}^{11-}$；f—$PWTi_2O_{16}^{13-}$

（O_d—末端氧原子；O_b—桥氧原子）

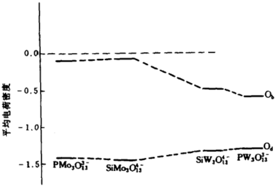


图 13-4 末端氧原子（O_d）和桥氧原子（O_b）的平均电荷密度

Eguchi 等用 χ_α 模型势法对 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$、$AsMo_{12}O_{40}^{3-}$、$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$、$GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 进行了量子化学计算[4,5]。对于这 4 个杂多阴离子，计算得到的价态能级可分为 6 组，图 13-5 是它们的价态能级图。在图 13-5 中，这 4 个杂多阴离子的价电子结构特点很相似，第(5)组中的最高能级恰好是 HOMO（最高的占据分子轨道），第（6）组中的最低能级是 LUMO（最低的未占据分子轨道）。借助于 HOMO 和 LUMO 的特征，可以很好地说明分子的氧化还原性质。根据计算得知，大部分的 HOMO（94%）是由桥氧原子 O_b 的 $2p$ 轨道成分组成，这恰好解释了这样一个实验结果：在发生化学反应时，O_b 原子是反应分子的吸附点。对于 LUMO，它是由 Mo 的 $4d$ 轨道（51%）和 O_b 的 $2p$ 轨道（48%）所组成，并且对于 O_b—Mo 键来说，LUMO 是反

键轨道。在杂多酸作为氧化型催化剂参与化学反应过程时，还原电子将进入反键的 LUMO，这就削弱了 O_b—Mo 键的强度。实验观察也支持这个结论，在氧化还原催化中已经发现 O_b—Mo 键的断裂和消耗。表 13-1 给出了这 4 个杂多阴离子的轨道能量以及 HOMO 和 LUMO 的密立根布居数分析数值。从中看到，对于 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$、$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 和 $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 来说，$14E$ 是 LUMO，是 Mo—O_b 键的反键轨道，引入还原电子将削弱 Mo—O_b 键强度，而对于 $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$，$12A_1$ 是 LUMO，它是由 As 原子的 $4s$ 轨道、O_a（与中心 As 原子直接键合的氧原子）的 $2p$ 轨道和 O_b（桥氧原子）的 $2p$ 轨道组成。由于 $12A_1$ 是相对于 As—O_a 键的反键轨道，所以预计在还原时 $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$ 阴离子将是不稳定的，容易分解为它的简单氧化物。这 4 个杂多阴离子的 LUMO 能量也有差别，有如下的高低次序：$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ > $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ > $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ > $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$。LUMO 能量越低，越容易接受还原电子，所以 $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$ 有较高的氧化性和 $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 有较低的氧化性。这个结论是和实验结果相一致的，从此可反映出量子化学理论计算的正确程度。

表 13-1 $XMo_{12}O_{40}^{n-}$ 的轨道能和 Mulliken 布居数分析

阴 离 子	轨道	能量① eV	Mulliken 布居数分析②				
			Mo 4d	O_x 2p	O_{b1} 2p	O_{b2} 2p	O_t 2p
		HOMO					
$(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	13E	−20.89	0.00	0.00	0.43	0.51	0.04
$(AsMo_{12}O_{40})^{3-}$	13E	−20.83	0.02	0.00	0.34	0.61	0.02
$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$	13E	−20.14	0.01	0.00	0.42	0.52	0.04
$(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$	13E	−20.51	0.01	0.01	0.42	0.50	0.06
		LUMO					
$(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	14E	−19.29	0.50	0.00	0.21	0.27	0.00
$(AsMo_{12}O_{40})^{3-}$	12A_1	−19.99	0.03	0.35	0.23	0.23	0.06
$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$	14E	−18.78	0.50	0.00	0.27	0.27	0.06
$(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$	14E	−18.86	0.49	0.00	0.27	0.27	0.06
$(AsMo_{12}O_{40})^{3-}$	14E	−19.29	0.48	0.00	0.19	0.32	0.00

① 轨道能以真空能级为参比。

② 等价原子的加合值。

为了深入考察中心原子对 Keggin 结构杂多阴离子的电子结构和催化性质的影响，肖慎修等用 SCC-DV-χ_α 方法计算了 Keggin 结构杂多阴离子 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$、$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$、$GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 和 $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的电子结构[6,7]，这四种阴离子的总电荷密度图与静电势图非常相似，图 13-5 和图 13-6 分别给出了 $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 的总电荷密度图和静电势图。从总电荷密度图可以看出，电子云主要分布在 XO_4（X = Si，Ge，P，As）中心四面体和 4 个 Mo_3O_{13}单元附近，并且具有非常高的对称性（近似为 Td 对称性）。表明 $XMo_{12}O_{40}^{n-}$ 参与催化反应，它与反应物分子之间的相互作用也具有方向性。从静电势图可以看出，在 4 个 Mo_3O_{13}单元之间，静电势梯度很小，表明这些部位电场较强，在催化反应中，电荷的迁移易于在此处发生。这 4 种阴离子的总态密度图示于图 13-7，从中看到，在 Fermi 能级附近，都出现了强峰，这正是它们作为优良催化剂的内在条件。因为按照量子化学理论，在 Fermi 能级附近的态密度大，说明电子容易丢失或获得[8]。从实验观察也证明，这四种阴离子是优良的氧化型催化剂。

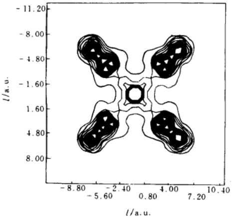


图 13-5 $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 的总电荷密度图

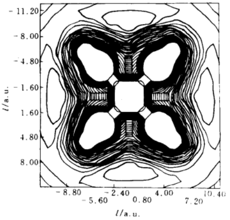


图 13-6 $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ 的静电势图

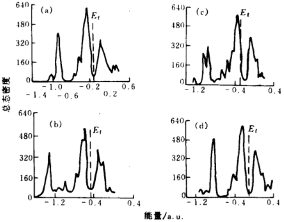


图 13-7 四种阴离子的总态密度图

(a) $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$；(b) $PMo_{12}O_{40}^{3-}$；(c) $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$；(d) $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$

表13-2给出了这四种阴离子的HOMO和LUMO的组成。四种阴离子的HOMO主要是由Mo的$4p$，$4d$，O_b的$2p$，O_d的$2p$轨道组成。除了$AsMo_{12}O_{40}^{3-}$以外，其余三种阴离子的HOMO

表 13-2 $(XMo_{12}O_{40})^{n-}$ (X=Si, Ge, P, As) 的集居数分析

阴离子		$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$		$(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$		$(PMo_{12}O_{40})^{3-}$		$(AsMo_{12}O_{40})^{3-}$	
		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
X	$3s$						0.32		
	$3p$		0.01						
	$4s$				0.294				0.376
Mo	$4p$	0.02		0.028	0.047	0.16			
	$4d$	0.02	0.69		0.04	0.20	0.04	0.032	0.038

续表

阴离子		$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$		$(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$		$(PMo_{12}O_{40})^{3-}$		$(AsMo_{12}O_{40})^{3-}$	
		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
O_s	2s				0.063		0.15		0.019
	2p				0.132		0.34		-0.18
	3s		0.026		0.165		-0.17		0.1
O_{b1}	2s					0.01			
	2p	0.102	0.065	0.026	0.105	0.05		0.11	0.053
	3s					-0.05	-0.05		
O_{b2}	2s	0.012			0.028	0.03	0.04		
	2p	0.114	0.089	0.306	0.268	0.09	0.23	0.842	0.43
	3s				0.018	0.06			0.034
O_t	2p	0.702	0.025	0.595	0.066	0.55	0.02		0.073
	3s						0.13		

中，O_d 的 $2p$ 成分都远大于 O_b 的 $2p$ 的成分。在催化反应中，HOMO 易参与质子的吸附，这种吸附方式称为化学吸附。因此，$XMo_{12}O_{40}^{n-}$（X = Si，Ge，P）在催化反应中，发生在 O_d 的质子吸附应主要是化学吸附，而发生在 O_b 上的吸附，主要是因为 O_b 上带有较多的负电荷，是静电吸附，这已被实验所证实[9]。

这四种杂多阴离子的价轨道能级图示于图 13-8。这些阴离子的价轨道能级呈现一定的带

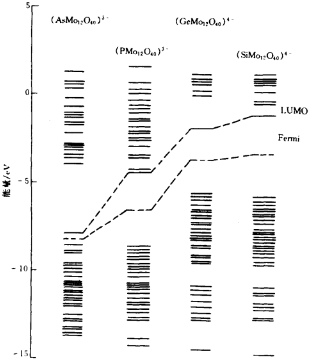


图 13-8 $(XMo_{12}O_{40})^{n-}$（X = Si，Ge，P，As）的价轨道能级图

状性，在 Fermi 能级附近能带分得较开。它们的 LUMO 和 Fermi 能级的相对大小关系为：$AsMo_{12}O_{40}^{3-} > PMo_{12}O_{40}^{3-} > GeMo_{12}O_{40}^{4-} > SiMo_{12}O_{40}^{4-}$，因此它们的氧化性的强弱关系也具有相同的顺序，这个结果与 Eguchi 等的计算结果相同，也与实验事实相符合。中心原子为 P^{5+} 和 As^{5+} 的杂多阴离子的氧化性大于 Si^{4+} 和 Ge^{4+} 为中心原子的氧化性，表明中心原子所带正电荷的多少是决定杂多阴离子氧化性强弱的重要因素。$AsMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的氧化性大于 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 以及 $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 的氧化性大于 $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$，表明中心原子的核电荷数越大，该杂多阴离子的氧化性越强。

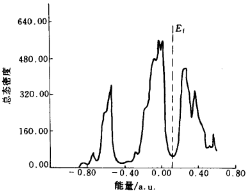


图 13-9　$PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的总态密度图

陈天朗等用 SCC-DV-χ_α 方法计算了 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 阴离子的电子结构[10]。从它的总态密度图可以看出（见图 13-9），在费米能级附近有两个大峰，表明 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 有接受或给出电子的能力，是一种较好的催化剂。对于 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 阴离子，它的 HOMO 主要是由 O_b 氧原子的 $2p$ 轨道组成，LUMO 主要是由 W 的 $5d$ 轨道组成。按照福井谦一的前线轨道理论，在讨论催化作用时，HOMO 和 LUMO 的具体特征将产生重要的影响。$PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的基函数占据数在表 13-3 中给出。从中看到，W 原子的价电荷是 3.258 而不是 6，氧原子的负电荷也比 -2.000 更少。W 原子的 $5d$ 轨道可以接受氧原子提供的电子，电子从 $O_d \to W$ 的迁移要比从 $O_b \to W$ 的迁移有更大的程度，这意味着 $W=O_d$ 键有很强的配位键特征，应该将 W = O 的写法改为 W⩵O。

表 13-3　基函数的占据数

	200	210	300	310	510	520	600	价电荷
P	2.000	6.000	0.798	1.692				2.491
W					5.962	2.603	0.132	3.258
O_p	1.817	5.335	0.240					-1.392
O_{b1}	1.883	5.214	0.053					-1.159
O_{b2}	1.875	5.259	0.086					-1.220
O_d	1.939	4.942	0.0					-0.881

如果将对 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 阴离子的计算结果和 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的计算结果加以比较，可以发现，它们的总电子密度图、静电势图以及总态密度图都很相似，表明这些性质和各原子的空间排布方式有关，因为它们都有相同的 Keggin 结构。然而，$PW_{12}O_{40}^{3-}$ 和 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 的电子结构也存在明显的差别。在 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 中的氧原子比 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的氧原子有更多的负电荷，质子在 $H_3PW_{12}O_{40}$ 中的键强度将比在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 中更弱，表现出 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的酸性比 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 更强．在催化作用上，$H_3PW_{12}O_{40}$ 是一个有效的酸催化剂。W—O_b 和 W⩵O 键比 Mo—O_b 和 Mo⩵O 键更强，在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 中的氧原子更容易活动，使 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 常被用作氧化型催化剂。

13.2 Keggin结构杂多蓝

杂多蓝是杂多阴离子还原后的产物，是一类混合价态化合物，具有一些杂多阴离子所不具备的特性，有广泛的应用前景。用量子化学方法研究杂多蓝的电子结构，对于揭示杂多化合物的氧化还原机理、热解机理有重要意义。我们采用半经验的INDO法，对 α-Keggin结构的四电子杂多蓝 K_3H_5 $[SiMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}]$ $\cdot 12H_2O$ 进行了量子化学计算，通过对前线分子轨道、轨道能级、电荷、键序等结构信息的分析，推测出还原钼原子的位置，说明了该化合物的稳定性，证明了杂多阴离子还原后的结构畸变[11]。

通过计算得到102个成键轨道和68个反键轨道，其中第99个轨道是HOMO，第100个轨道是LUMO。表13-4给出了前线分子轨道的轨道成分。从中看到，在HOMO和LUMO的组成中，桥氧原子 O_b（角顶共用桥氧原子）和 O_c（边共用桥氧原子）占的成分较多，说明桥氧 O_b、O_c 为分子中的主要化学活性点，分子的化学反应性与 O_b、O_c 相关，这与实验结果一致[12]。各轨道的成分不是单一的，分子中的各原子轨道，在前线轨道中都占一定比例，反映出杂多阴离子中的各原子都参与化学过程，但起的作用大小并不相同。

表13-5给出了各原子的电荷。从中可发现：各原子的得失电子数不是整数，说明分子中不存在明显的离子，骨架主要以共价形式相连。参照图13-10的 $[SiMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}]^{8-}$ 阴离子

表13-4 前线分子轨道的轨道成分

轨道序号		96	97	98	99	100	101	102	103
标号		HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3
轨道成分	Si	9.915×10^{-3}	6.608×10^{-3}	9.795×10^{-3}	2.831×10^{-3}	9.114×10^{-3}	1.665×10^{-2}	1.073×10^{-2}	1.065×10^{-2}
	O_a	4.138×10^{-2}	9.348×10^{-2}	4.315×10^{-2}	2.212×10^{-2}	3.911×10^{-2}	1.590×10^{-2}	1.350×10^{-2}	3.516×10^{-2}
	Mo	0.1510	0.1119	0.1742	0.1397	0.1716	0.1041	0.0680	0.0125
	Mo的 d 轨道	0.1288	0.0984	0.1465	0.1257	0.1237	0.0620	0.0480	0.060×10^{-3}
	O_c	0.4783	0.2783	0.3144	0.3852	0.1680	8.567×10^{-2}	6.020×10^{-2}	1.125×10^{-2}
	O_b	0.1137	0.3079	0.1454	0.1202	0.5017	9.905×10^{-2}	0.1442	2.210×10^{-2}
	O_b	0.1934	0.1753	0.3019	8.456×10^{-2}	5.300×10^{-2}	2.723×10^{-2}	2.210×10^{-2}	4.568×10^{-3}

表13-5 所计算模型中各原子的电荷①

原子	Mo (1)	Mo (3)	Mo (5)	Mo (4)	Mo (10)	Mo (6)	Si
电荷	3.754	4.097	3.927	3.707	3.885	3.854	1.899
原子	O (27)	O (28)	O (14)	O (37)	O (34)	O (31)	O (4)
电荷	6.680	7.047	6.419	6.598	6.695	6.535	6.560
原子	O (1)	O (13)	O (24)	O (25)	O (16)	O (17)	O (33)
电荷	6.490	6.633	6.348	6.609	6.481	6.713	6.537
原子	O (3)	O (2)	O (40)	O (12)	O (15)	O (29)	O (30)
电荷	6.842	6.654	6.449	6.500	6.767	6.436	6.644
原子	O (36)	O (5)	O (6)	O (23)	O (32)		
电荷	6.644	6.544	6.930	6.531	6.946		

① 其中：O (27)，O (28)，O (14)，O (17)，O (34) 和 O (31) 是 O_d；
O (4)，O (1)，O (24)，O (25)，O (16)，O (17) 和 O (33) 是 O_c；
O (5)，O (6)，O (23)，O (32) 是 O_a；其余氧为 O_b。

结构图，Mo（3）及 Mo（10）上的负电荷值比其他相同位置的 Mo 原子高，说明 Mo（3）与 Mo（10）是被还原的 Mo 原子。与 Mo（3）和 Mo（10）相联的 Od 氧原子上的电荷也较大，从而对端氧键有所削弱。电荷的分布是不均匀的，同一类型的氧原子的电荷并不相同，特别是四面体的 4 个氧原子 Oa，其中 O（6），O（32）的电荷分别为 6.930 和 6.946，而 O（5）和 O（23）的电荷分别为 6.544 和 6.531，相差较大，反映出中心四面体发生了畸变，失去了 Td 对称性，导致 Keggin 结构发生了一定程度的畸变。

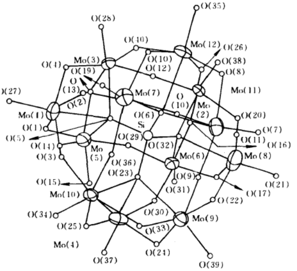


图 13-10 $[SiMo_4^{V}Mo_8^{VI}O_{40}]^{8-}$ 阴离子的结构

13.3 Anderson 型和 Wangh 型杂多阴离子

杨胜勇等使用 SCC-DV-χ_α 法研究了 $IMo_6O_{24}^{5-}$（Anderson 结构）和 $NiMo_9O_{32}^{6-}$（Wangh 结构）杂多阴离子的电子结构，得到了总电荷密度图、静电势图、总态密度图、分子轨道能级、价电荷和集居数等信息，并探讨了它们的催化性能[13]。图 13-11 是 Anderson 型和 Wangh 型结构图。图 13-12 给出了具有 Anderson 型结构的 $IMo_6O_{24}^{5-}$ 阴离子的总态密度图。从中可看到，在 Fermi 能级附近出现了两个大峰，表明该阴离子较容易给出或接受电子，从而具有作为催化剂的内在条件。表 13-6 列出了 $IMo_6O_{24}^{5-}$ 的基函数占据数和价电荷。从表 13-6 可见，I^{7+} 的价电荷不是 +7，而是 +3.970，Mo^{6+} 的电荷也小于 +6，而氧的价电荷为 -1.229～-1.691，表明 I^{7+}、Mo^{6+} 均从邻近氧得到了电荷，但不同的氧原子的电荷转移程度有差别。O_d 上的电子占据数最少，说明向 Mo 转移的电荷最多，形成的 Mo-O_d 键也最强，而 Mo-O_c 键则相对最弱，高温下很易断裂，易使 O_c 形成晶格氧。另一方面，由于晶格氧的脱去，使得该阴离子拥有空位与底物配位，形成中间配合物或活性物种，从而具有催化活性。

在 $NiMo_9O_{32}^{6-}$ 的总态密度图中，Fermi 能级附近有两个强峰，表明它也较易给出或接受电子。表 13-7 列出了 $NiMo_9O_{32}^{6-}$ 的基函数占据数和价电荷。从中可见，Ni^{4+} 的价电荷为 +2.686，Mo^{6+} 的价电荷也小于 6，而氧的价电荷为 -1.329～-1.905，表明了它们都从氧上得到了电荷。其中一配位氧的价电荷最少，转移电荷的程度最大，可与 Mo 形成较强的键。

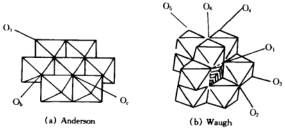


图 13-11　Anderson 型和 Wangh 型结构图

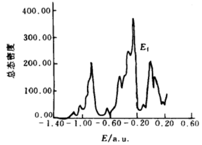


图 13-12　$IMo_6O_{24}^{5-}$ 的总态密度图

O2、O6 和 O1 的价电荷分别为 -1.782、-1.851 及 -1.905。很显然，配位数越少，其价电荷也越低，与 Mo 形成的键越强，这与该阴离子的键长（实验值）的关系一致，即配位数越少的氧与钼形成的键长越短。

表 13-6　$IMo_6O_{24}^{5-}$ 的基函数占据数和价电荷

原子	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	价电荷
I						2.011	6.024	9.991	0.927	2.077	3.970
Mo						2.076	5.937	2.202	0.000		3.785
O_d	1.954	5.275	0.000								-1.229
O_c	1.956	5.735	0.000								-1.691
O_b	1.920	5.704	0.000								-1.624

表 13-7　$NiMo_9O_{32}^{6-}$ 的基函数占据数和价电荷

原子	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	价电荷
Ni			2.000	6.000	7.055	0.030	0.229			2.686
Mo1						2.000	5.974	2.193	0.000	3.833
Mo2						2.000	5.971	2.280	0.000	3.749
O1	1.967	5.938	0.000							-1.905
O2	1.941	5.841	0.000							-1.782
O3	1.978	5.362	0.000							-1.340
O4	1.972	5.366	0.000							-1.338
O5	2.000	5.329	0.000							-1.329
O6	1.964	5.887	0.000							-1.851

此外，在 $IMo_6O_{24}^{5-}$ 的分子轨道组成中，HOMO 主要由 O_d 的 $2p$ 轨道和 $3s$ 轨道、Mo 的 $4p$ 轨道和 $4d$ 轨道组成，其中 O_d 组分最大，而 O_d 上电子占据数又少，因此质子或 $R-C^+$ 是化学吸附在 O_d 上的。对于 $NiMo_9O_{32}^{6-}$，其 HOMO 主要由 Mo2 的 $4p$ 和 $4d$ 轨道，O2、O3、O4 和 O5 的 $2p$ 轨道组成，其中 O4 和 O5 的 $2p$ 轨道成分最大。由此可看出，若发生质子或 $R-C^+$ 吸附，其吸附方式可能有两种，在 $NiMo_9O_{32}^{6-}$ 上方及下方的 Mo_3O_{13} 单元端氧上的吸附是化学

吸附，而在其他氧上的吸附主要是静电吸附。LUMO 主要是由 Ni 的 $3d$ 轨道，O1、O3、O4、O5 的 $2p$ 轨道构成，其中 Ni 的 $3d$ 轨道成分最大，表明该 LUMO 在接受电子时，大部分电子将定域在 Ni 上，这个结论与反应中将 $Ni^{VI}Mo_9O_{32}^{6-}$ 还原到 $Ni^{II}Mo_9O_{32}^{7-}$ 的实验事实一致[14]。

参 考 文 献

[1] Moffat J B.J.Mo.Catal.1984, **26**: 385

[2] Domaille P J, Knoth W H.Inorg.Chem.1983, **22**: 198

[3] Viswanathan B.Indian J.Chem.1990, **29**: 509

[4] Eguchi K, Seiyama T, Yamazoe N et al.J.Catal.1988, **111**: 336

[5] Taketa H, Katsuki S.J.Phys.Chem.1986, **90**: 2959

[6] Xiao S X, Ji J, Chen T L et al.J.Mol.Struct.1990, **33**: 204

[7] 肖慎修，杨胜勇，陈天朗，李平．化学学报．1997, **55**: 356

[8] 唐敖庆．量子化学．北京：科学出版社，1982, 357

[9] Hodnett B K, Inoffat J B.J.Catal.1985, **91**: 93

[10] Chen T L, Ji J, Xiao S X et al.J.Ouant. Chem.1992, **44**: 1015

[11] 王恩波，王力耕，王惠忠．化学学报．1994, **52**: 1145

[12] Serwica E M, Broclawik E.Catal.Lett.1989, **2**: 351

[13] 杨胜勇，肖慎修，陈天朗．高等学校化学学报．1994, **15**: 1369

[14] Lennart J.Acta Chem.Scan.1983, **B37**: 761